

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

WALDERSON KLITZKE

UTILIZAÇÃO DE CINZA DE BIOMASSA FLORESTAL COMO AGENTE POROGENICO EM
MATERIAL CERÂMICO

CURITIBA

2020

UTILIZAÇÃO DE CINZA DE BIOMASSA FLORESTAL COMO AGENTE POROGÊNICO EM
MATERIAL CERÂMICO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal.

Orientador: Prof. Dr. Dimas Agostinho Silva

Coorientadores: Prof. Dr. Vsevolod Myrmine
Dr. Fernando Augusto Ferraz

CURITIBA

2020

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Klitzke, Walderson

Utilização de cinza de biomassa florestal como agente porogênico em material cerâmico / Walderson Klitzke. - Curitiba, 2020.

161 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Dimas Agostinho Silva

Coorientadores: Prof. Dr. Vsevolod Myrmine

Dr. Fernando Augusto Ferraz

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal.

Defesa: Curitiba, 16/09/2020. Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Biomassa florestal. 2. Cerâmica - Qualidade. 3. Argila. 4. Teses.
I. Silva, Dimas Agostinho. II. Vsevolod, Myrmine. III. Ferraz, Fernando Augusto. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 634.9

CDU – 634.0.548

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **WALDERSON KLITZKE** intitulada: **UTILIZAÇÃO DE CINZA DE BIOMASSA FLORESTAL COMO AGENTE POROGÊNICO EM MATERIAL CERÂMICO**, sob orientação do Prof. Dr. DIMAS AGOSTINHO DA SILVA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 16 de Setembro de 2020.

Assinatura Eletrônica

17/09/2020 16:49:01.0

DIMAS AGOSTINHO DA SILVA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

18/09/2020 13:32:09.0

RAFAEL BRUNO VIEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA)

Assinatura Eletrônica

17/09/2020 14:19:41.0

PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

18/09/2020 09:58:32.0

HAROLDO DE ARAÚJO PONTE

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR)

Assinatura Eletrônica

17/09/2020 11:40:23.0

LUCIELI ROSSI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Avenida Lothário Meissner, 632 - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 80210-170 - Tel: (41) 3360-4212 - E-mail: pgfloresta@gmail.com

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 53033

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 53033

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho as pessoas mais importantes na minha vida: minha digníssima esposa Sueli, que me aguentou e sempre me apoiou nas horas difíceis (que não foram poucas) e as preciosidades que ela me deu, meu filhão Gustavo Luis e a minha filha lindinha Priscila de Fátima. Aos meus irmãos Walfred, Ricardo, Reinaldo e *in memoriam* a meus pais Wally Maria e Oswaldo e Leonor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e a meus pais (in memorian).

À UFPR, por mais essa oportunidade de aprimorar meus conhecimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal pela oportunidade da minha presença no programa como discente.

Às Usinas Piloto de Tecnologia Química e aos colegas de trabalho, que me apoiaram nesta fase.

Ao professor DIMAS por aceitar-me como seu orientado, pela orientação, companheirismo, amizade, profissionalismo

Ao professor SEVA pela coorientação deste estudo e por muitas outras ajudas, tanto para o doutorado como em outras ocasiões.

Ao Dr. Fernando, pela coorientação no doutorado, pela ajuda e paciência em muitas ocasiões, pelo companheirismo e presteza.

À professora Lucieli pela dedicação nas orientações, ajuda e paciência em tantas ocasiões.

Ao LAMIR, pela realização das análises de DRX, FRX e Granulometria.

Ao professor Mafrá e às colegas Andréia e Patrícia pelas análises termogravimétricas na Central Analítica das Usinas Piloto.

Ao professor Prata e a Mariuci pela realização das análises de ruptura de tantos corpos de prova no Laboratório de Tecnologia da Madeira.

Ao Alexandre do Laboratório de Microscopia da UTFPR, pela disponibilidade de sempre atender e pelo profissionalismo exemplar.

À Trombini Embalagens S.A. (Curitiba/PR) pelas amostras das cinzas de biomassa florestal, sem as quais essa pesquisa não sairia do papel.

À LAR Cooperativa Agroindustrial (Cascavel/PR) pela amostra de cinzas de biomassa florestal diferenciada, sem a qual não seria possível a realização dos ensaios.

Ao pessoal da secretaria da pós graduação, David e Reinaldo, pelo pronto atendimento e coleguismo.

Aos professores do PPGEF pelo apoio e conversas muito produtivas nos corredores e laboratórios do CIFLOMA.

Ao NPDEAS pela amostra de microalgas para a realização dos testes preliminares.

Ao professor Rafael pela colaboração em muitos momentos e aos seus alunos de mestrado e de iniciação científica que contribuíram de alguma maneira.

Ao meu camarada Daniel, pelo companheirismo, pelas ajudas durante a realização desta pesquisa, pelas sugestões.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

RESUMO

Este estudo teve por objetivo principal a utilização da cinza de origem florestal como material orgânico na geração de poros em materiais cerâmicos, focando na utilização em microfiltração. Foram utilizadas argilas do tipo Ilita e Caulinítica e três origens de cinzas de biomassa. Para verificar a porosidade e a resistência mecânica foi empregado o planejamento composto central com triplicata no ponto central para direcionar a pesquisa e os valores obtidos foram tratados estatisticamente com ANOVA e foi aplicado teste de Tukey, com 5% de significância. As matérias-primas foram caracterizadas por testes de granulometria, análise química imediata (AQI) nas cinzas, difração de raios-x (DRX), fluorescência de raios-x (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS), análises termogravimétricas (TGA e DTG) e após a obtenção dos materiais cerâmicos porosos realizou-se a caracterização das propriedades físico, química e mecânicas. As composições tiveram variações nas concentrações de cinza de biomassa de 8,5% até 31,5%, com velocidade de queima dos materiais foi de $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até a temperatura para cada composição que variou entre 893°C e 1057°C nas composições feitas com a argila Ilita e entre 935°C e 1165°C para as composições produzidas com argila caulínica. O tamanho dos poros foi determinado pelo software Imagej. Os materiais cerâmicos vermelhos obtiveram tamanho de poros médios que variou entre $1,15\mu\text{m}$ e $1,43\mu\text{m}$, enquanto que nas cerâmicas brancas os resultados variaram entre $1,18\mu\text{m}$ e $2,45\mu\text{m}$. A porosidade aparente dos materiais cerâmicos finais variou de 28,44% a 42%, com resistência mecânica variando de 4,83MPa até 13,46MPa. Nos materiais cerâmicos produzidos com argila caulínica, a porosidade aparente variou entre 37,10% e 50,64%, com as resistências mecânicas variando entre 5,06MPa e 7,87MPa. Após a realização de ensaios de microfiltração utilizando-se as membranas filtrantes produzidas em forma de discos, os resultados foram promissores, de onde se conclui que é viável a utilização das cinzas de biomassa na geração de poros em materiais cerâmicos.

Palavras-chave: Cinza de biomassa. Cerâmica porosa. Ilita. Caulínica. Microfiltração.

ABSTRACT

The main objective of this study was to use the ash with organic material in the generation of pores in ceramic materials, focusing on the use in microfiltration. Illite and Kaolinitic clays and three types of biomass ash were used. The central composite planning with triplicate was used at the central point to direct the research and the values obtained were statistically treated with ANOVA and tukey test was applied, with 5% significance. The raw materials were characterized by granulometry tests, immediate chemical analysis (AQI) in the ashes, x-ray diffraction (XRD), x-ray fluorescence (FRX), scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectrometry (EDS), thermogravimetric analyses (TGA and DTG) and after obtaining porous ceramic materials, the physical, chemical and mechanical properties were characterized. The compositions had variations in biomass ash concentrations from 8.5% to 31.5%, with the burning speed of the materials was from $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ to the temperature for each composition that varied between 893°C and 1057°C in the compositions made with Illite clay and between 935°C and 1165°C for the compositions produced with kaolinitic clay. Pore size was determined by Imagej software and red ceramic materials obtained average pore size ranging from $1.15\text{ }\mu\text{m}$ to $1.43\text{ }\mu\text{m}$, whereas in white ceramics the results ranged from $1.18\text{ }\mu\text{m}$ to $2.45\text{ }\mu\text{m}$. The apparent porosity of the final ceramic materials ranged from 28.44% to 42%, with mechanical resistance ranging from 4.83 MPa to 13.46 MPa. In ceramic materials produced with kaolinitic clay, apparent porosity varied between 37.10% and 50.64%, with mechanical resistances ranging from 5.06 MPa to 7.87 MPa. After performing microfiltration tests using the filter membranes produced in the form of discs, the results were promising, from which it is concluded that it is feasible to use biomass ash in the generation of pores in ceramic materials.

Keywords: Biomass ash. Porous ceramics. Illite. Kaolinitic. Microfiltration.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	ARGILOMINERAIS CAULINITA E ILITA E AMOSTRA REPRESENTATIVA DE CINZAS DE BIOMASSA DE BASE FLORESTAL	40
FIGURA 2 –	MOAGEM DAS AMOSTRAS DE ARGILAS E DAS CINZAS DE BIOMASSA FLORESTAL EM MOINHO DE BOLAS.....	41
FIGURA 3 –	EQUIPAMENTOS PARA PRODUÇÃO DE CORPOS DE PROVAS	42
FIGURA 4 –	PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS EM FORNO MUFLA	42
FIGURA 5 –	PLANEJAMENTO COMPOSO CENTRAL PARA DUAS VARIÁVEIS COM PONTOS AXIAIS E CENTRAL	43
FIGURA 6 –	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS ARGILAS.....	51
FIGURA 7 –	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS CINZA DE BIOMASSA	52
FIGURA 8 –	DIFRATOGRAMA DA ARGILA ILITA	54
FIGURA 9 –	DIFRATOGRAMA DA ARGILA CAULINÍTICA.....	55
FIGURA 10 –	DIFRATOGRAMA DA CINZA I	56
FIGURA 11 –	DIFRATOGRAMA DA CINZA II	56
FIGURA 12 –	DIFRATOGRAMA DA CINZA III	57
FIGURA 13 –	MICROGRAFIAS DAS ARGILAS PARA CARACTERIZAÇÃO POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)	60
FIGURA 14 –	MICROGRAFIAS DAS ARGILAS PARA ANÁLISE MORFOLÓGICA.	60
FIGURA 15 –	MICROGRAFIAS DAS CINZAS DE BIOMASSA PARA MORFOLOGIA (MEV) E CARACTERIZAÇÃO POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS).....	62
FIGURA 16 –	CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA ARGILA CAULINÍTICA	65
FIGURA 17 –	CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA ARGILA ILITA.....	67
FIGURA 18 –	CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA CINZA I.....	69
FIGURA 19 –	CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA CINZA II.....	70
FIGURA 20 –	CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA CINZA III.....	71
FIGURA 21 –	PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICA NO FORMATO DE TUBO	73
FIGURA 22 –	MEMBRANAS CERÂMICAS EM FORMATO DE TUBO	73
FIGURA 23 –	MEMBRANAS CERÂMICAS EM FORMATO QUADRADO.....	74

FIGURA 24 – MEMBRANAS CERÂMICAS EM FORMATO DE DISCOS.....	74
FIGURA 25 - RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA I – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE.....	78
FIGURA 26 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E DE TEMPERATURA	79
FIGURA 27 – RESULTADOS TRANSFORMADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA I – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE	81
FIGURA 28 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA BASE LOGARITMICA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E DE TEMPERATURAS.....	82
FIGURA 29 - RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZAS II – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL	84
FIGURA 30 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES CINZA II E DE TEMPERATURAS.....	86
FIGURA 31 – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZAS II – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL	87
FIGURA 32 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES CINZA II E DE TEMPERATURAS	88
FIGURA 33 – RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZAS III – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE.....	90
FIGURA 34 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E DE TEMPERATURAS.....	91

FIGURA 35 – RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZAS III – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE.....	92
FIGURA 36 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES CINZA III E DE TEMPERATURAS	93
FIGURA 37 - RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS I – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE.....	95
FIGURA 38 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS	96
FIGURA 39 – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS I – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE	97
FIGURA 40 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS	98
FIGURA 41 - RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS II – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE.....	100
FIGURA 42 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E DE TEMPERATURAS	101
FIGURA 43 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS II – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE	102
FIGURA 44 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E DE TEMPERATURAS	103
FIGURA 45 – RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS III – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE.....	106

FIGURA 46 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E DE TEMPERATURAS	107
FIGURA 47 – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS III – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE	108
FIGURA 48 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E DE TEMPERATURAS	109
FIGURA 49 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZA I.....	111
FIGURA 50 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZA II.....	113
FIGURA 51 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZA III.....	114
FIGURA 52 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA I	115
FIGURA 53 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA II	116
FIGURA 54 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA III	117
FIGURA 55 – DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZA III.....	118
FIGURA 56 – DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZA I.....	119
FIGURA 57 – DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZA II.....	119
FIGURA 58 – DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA III	121
FIGURA 59 – DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA I	121
FIGURA 60 – DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA II	122

FIGURA 61 – MICROGRAFIAS DAS MEMBRANAS FILTRANTES DE ARGILA ILITA E CINZAS	123
FIGURA 62 – MICROGRAFIAS DAS MEMBRANAS FILTRANTES DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS	124
FIGURA 63 – MICROGRAFIA PRESENTATIVA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZA E IMAGEM GERADA PELO IMAGEJ	125
FIGURA 64 – MICROGRAFIA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA III, IMAGEM GERADA PELO IMAGE J	126
FIGURA 65 – APARELHOS PARA EXECUTAR OS ENSAIOS PRELIMINARES ..	127
FIGURA 66 - ENSAIOS PRELIMINARES DE FILTRAÇÃO	127
FIGURA 67 – PERMEABILIDADE COM MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA COM CINZA II – AMOSTRA 2	129
FIGURA 68 – FILTRAÇÃO DE SOLUÇÃO DE MICROALGAS EM MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA COM CINZA I – AMOSTRA 2	130
FIGURA 69 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA ARGILA CAULINÍTICA ...	149
FIGURA 70 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA ARGILA ILITA	150
FIGURA 71 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA CINZA I	151
FIGURA 72 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA CINZA II	152
FIGURA 73 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA CINZA III	153
FIGURA 74 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA VERMLHA E CINZA I	154
FIGURA 75 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA ILITA E CINZA II	155
FIGURA 76 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA ILITA E CINZA III	156
FIGURA 77 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA CAULINÍTICA E CINZA I	157
FIGURA 78 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA CAULINÍTICA E CINZA II	158
FIGURA 79 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA CAULINÍTICA E CINZA III	159

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL COM DUAS VARIÁVEIS PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS UTILIZANDO O ARGILOMINERAL ILITA	44
TABELA 2 – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL COM DUAS VARIÁVEIS PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS UTILIZANDO O ARGILOMINERAL CAULINITA	45
TABELA 3 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS ARGILAS	51
TABELA 4 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA PARA AS CINZA DE BIOMASSA	52
TABELA 5 – VALORES MÉDIOS DA ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA DAS CINZA DE BIOMASSA	53
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA ARGILA ILITA	54
TABELA 7 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA ARGILA CAULINÍTICA	55
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ARGILOMINERAIS POR FRX	58
TABELA 9 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS DE BIOMASSA POR FRX....	58
TABELA 10 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ARGILOMINERAIS DETERMINADA POR EDS	61
TABELA 11 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS DE BIOMASSA DETERMINADA POR EDS	63
TABELA 12 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS	77
TABELA 13 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DO MODELO QUADRÁTICO AOS DADOS DE POROSIDADE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS	80
TABELA 14 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DO MODELO LOGARITMICO AOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS.....	81

TABELA 15 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS ...	83
TABELA 16 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DO MODELO QUADRÁTICO AOS DADOS DE POROSIDADE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS ...	85
TABELA 17 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DO MODELO QUADRÁTICO AOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS.....	87
TABELA 18 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES CINZA III E TEMPERATURAS	88
TABELA 19 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DO MODELO LOGARITMICO AOS DADOS DE POROSIDADE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E TEMPERATURAS ..	90
TABELA 20 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E TEMPERATURAS	93
TABELA 21 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS	94
TABELA 22 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE POROSIDADE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS	96
TABELA 23 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS	98
TABELA 24 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS ...	99

TABELA 25 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE POROSIDADE APARENTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS .	101
TABELA 26 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS .	103
TABELA 27 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E TEMPERATURAS	104
TABELA 28 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE POROSIDADE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E TEMPERATURAS	106
TABELA 29 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E TEMPERATURAS	108
TABELA 30 – VALORES TEÓRICOS DE POROSIDADE E RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS FILTRANTES	110
TABELA 31 – RESULTADOS MÉDIOS DE POROSIDADE E RESISTÊNCIA MECÂNICA NAS MEMBRANAS FILTRANTES FINAIS	110
TABELA 32 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEMBRANAS FILTRANTES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	112
TABELA 33 – DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS NAS MEMBRANAS FILTRANTES BRANCAS.....	126
TABELA 34 – DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS NAS MEMBRANAS FILTRANTES VERMELHAS	126
TABELA 35 – ENSAIO DE FILTRAÇÃO COM EMULSÃO ÁGUA/PETRÓLEO NA MEMBRANA FILTRANTE BRANCA COM CINZA I	128
TABELA 36 – ENSAIO DE FILTRAÇÃO COM SOLUÇÃO DE MICROALGAS.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AB	- Argila caulínítica
ABAF	- Associação baiana das empresas de base florestal
ABCERAM	- Associação brasileira de cerâmica
ABC I	- Membrana filtrante com argila caulínítica e cinza I
ABC II	- Membrana filtrante com argila caulínítica e cinza II
ABC III	- Membrana filtrante com argila caulínítica e cinza III
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	- Absorção de água
ANEEL	- Agência Nacional de Energia Elétrica
AQI	- Análise química imediata
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
AV	- Argila ilita
AVC I	- Membrana filtrante com argila ilita e cinza I
AVC II	- Membrana filtrante com argila ilita e cinza II
AVC III	- Membrana filtrante com argila ilita e cinza III
BEN	- Balanço Energético Nacional
C I	- Cinza I, produção normal
C II	- Cinza II, alta produção
C III	- Cinza III
CF	- Teor de carbono fixo
CZ	- Teor de cinzas
DA	- Densidade aparente
DETF	- Departamento de engenharia e tecnologia florestal
DRX	- Difração de Raios-X
DTA	- Análise termodiferencial
D ₁₀	- É o tamanho de partícula correspondente quando a porcentagem cumulativa atinge 10%
D ₅₀	- É o tamanho de partícula correspondente quando a porcentagem cumulativa atinge 50%
D ₉₀	- É o tamanho de partícula correspondente quando a porcentagem cumulativa atinge 90%

EDS	- Espectrometria de energia dispersiva
EMULTEC	- Laboratório de Emulsões
EN	- Norma espanhola
EPE	- Empresa de pesquisa energética
FRX	- Fluorescência de Raios-X
IBÁ	- Indústria brasileira de árvores
IEA	- <i>International Energy Agency</i>
ISA	- Instituto Superior de Agronomia
LAMIR	- Laboratório de análise de minerais e rochas
LTM	- Laboratório de tecnologia da madeira
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MV	- Teor de materiais voláteis
NBR	- Norma brasileira
NPDEAS	- Núcleo de pesquisa e desenvolvimento de energia sustentável
PA	- Porosidade aparente
PCC	- Planejamento composto central
RL	- Retração linear
TGA	- Análise termogravimétrica
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UPTQ	- Usinas Piloto de Tecnologia Química
USEPA	- <i>United States Environmental Protection Agency</i>
UTFPR	- Universidade Tecnológica Federal do Paraná
WDS	- Espectrometria dispersiva de comprimento de onda de Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS	22
1.1.1	Objetivo Geral.....	22
1.1.2	Objetivos Específicos	22
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	23
2.1	BIOMASSA.....	23
2.2	PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA EM ENERGIA	25
2.3	CINZA DE BIOMASSA FLORESTAL	27
2.4	O EMPREGO DA CINZA DE BIOMASSA	29
2.5	ARGILA	34
2.6	MATERIAIS CERÂMICOS POROSOS.....	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	MATERIAIS	40
3.2	MÉTODOS	41
3.2.1	Preparação das Matérias-Primas	41
3.2.2	Delineamento Experimental.....	43
3.2.3	Tratamentos dos dados	45
3.3	CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS E CINZAS.....	45
3.3.1	Análise Granulométrica	45
3.3.2	Análise Química Imediata	46
3.3.3	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	46
3.3.4	Difratometria de Raios-X (DRX)	46
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
3.3.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	46
3.4	PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MATERIAIS CERÂMICOS	47
3.4.1	Absorção de Água (ABS).....	47
3.4.2	Porosidade Aparente (PA).....	48
3.4.3	Densidade Aparente (DA).....	48
3.4.4	Retração Linear (RL)	48
3.4.5	Resistência à flexão.....	49
3.5	ENSAIOS DE MICROFILTRAÇÃO.....	49

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS E CINZA DE BIOMASSA FLORESTAL 50	
4.1.1	Análise Granulométrica	50
4.1.2	Análise Química Imediata	53
4.1.3	Difratometria de raios-X (DRX)	54
4.1.4	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)	57
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Caracterização Elementar por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	59
4.1.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	64
4.2	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS	71
4.2.1	Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais Cerâmicos	75
4.3	PRODUÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS POROSAS IDEAIS PARA FILTRAÇÃO	109
4.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MEMBRANAS FILTRANTES	111
4.4.1	Composição Mineralógica das Membranas Filtrantes Brancas	118
4.4.2	Composição Mineralógica das Membranas Filtrantes Vermelhas	120
4.5	MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS FILTRANTES	123
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura dos Materiais Produzidos com Argila Ilita e Cinzas	123
4.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura dos Materiais Produzidos com Argila caulinítica e Cinzas	124
4.6	DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE POROS	124
4.7	ENSAIOS DE MICROFILTRAÇÃO	126
5	CONCLUSÕES	131
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICE 1 – TECNOLOGIA PARA PRODUZIR MEMBRANAS FILTRANTES A NÍVEL LABORATORIAL	148
	ANEXO 1 – MICROGRAFIAS DAS MEMBRANAS FILTRANTES E AS IMAGENS GERADAS ATRAVÉS DO SOFTWARE IMAGEJ, DESTACANDO AS REGIÕES DE POROS	160

1 INTRODUÇÃO

A energia é um fator importante que a medida que cresce a população mundial, aumenta a necessidade por novos produtos e mais alimentos. Para atender esta demanda, as indústrias investem em equipamentos e tecnologias que por sua vez demandam cada vez mais energia. O Brasil teve um aumento no consumo de energia elétrica de 23,4% nos últimos dez anos para atender esta demanda (EPE, 2019).

A preocupação com o meio ambiente torna necessária a busca por fontes de energias renováveis e que causem menor impacto ambiental. O Brasil utiliza um maior número de fontes renováveis comparando com o consumo mundial, pois em 2016, o consumo de energia de fontes renováveis no Brasil foi de 43,5% e no mundo 14% (IEA, 2018).

Uma das fontes de energia em evidência é a gerada através da combustão de biomassa, pois minimiza os impactos ambientais. Ela pode ser de base florestal, resíduos da agricultura ou proveniente de resíduos industriais. Os processos de combustão destes materiais geram resíduos sólidos, líquidos e gasosos.

Em 2018, a produção de biomassa florestal no Brasil para os diversos usos foi cerca de duzentos e vinte e um milhões de metros cúbicos, equivalente a cento e dez milhões de toneladas de madeira sólida (IBÁ, 2019). Deste total, aproximadamente 50% é usada na geração de energia, onde, tendo como base a predominância do gênero *Eucalyptus* que tem em média de 0,5% o teor de cinza em sua composição química e através destes números houve a geração de 2,75 milhões de toneladas de cinzas. Mas há um parâmetro importante a ser considerado, é a eficiência dos equipamentos de conversão de energia durante a combustão que é considerada baixa e que devido a isso, não ocorre a combustão completa, ficando agregado no teor de cinza parte da biomassa orgânica, aumentando assim a quantidade de cinzas de madeira para energia após a combustão.

Visando uma aplicação mais nobre dos resíduos formados durante o processo de combustão da biomassa, várias pesquisas foram realizadas e várias estão em andamento. Cabrera *et al.*, (2014) utilizaram cinzas de biomassa em materiais cimentícios, LIU *et al.* (2018) aplicaram as cinzas de biomassa no processo de purificação de soluções contaminadas, MASCHOWSKI *et al.* (2016) estudaram as

cinzas de biomassa como fertilizantes e KIZINIEVIC e KIZINIEVIC (2016) misturaram com material argiloso para obtenção de produtos cerâmicos.

Nesta pesquisa foram utilizadas dois tipos de argilas (Ilita e Caulínica) e três tipos de cinzas de biomassa florestal utilizadas para energia através de sua combustão em caldeiras, as quais apresentaram material orgânico residual da combustão na composição, atuando como agente formadores de poros em material cerâmico. Foram produzidas membranas filtrantes com materias-primas naturais e as cinzas do fundo de caldeiras (resíduo sólido da combustão de biomassa), com características que atendem as necessidades para o uso em processos de separação (filtração).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver materiais cerâmicos porosos para processos de filtração, utilizando cinzas de biomassa florestal contendo material orgânico residual da combustão.

1.1.2 Objetivos Específicos

Avaliar o teor de material orgânico residual da combustão em caldeira presente na cinza de biomassa florestal;

Investigar o efeito nas propriedades físico-químicas das cinzas e argilas visando a obtenção de membranas filtrantes;

Produzir materiais cerâmicos filtrantes, variando as composições de argila e os teores de cinza de biomassa em diversas temperaturas de queima;

Analisar as propriedades físico-químicas e mecânicas dos materiais cerâmicos produzidos;

Avaliar a qualidade de materiais cerâmicos produzidos em processos de filtração.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIOMASSA

O termo biomassa se refere, em sua definição mais abrangente, a qualquer tipo de matéria orgânica proveniente de fontes vegetais ou animais, ou ainda, de seus processos de transformação naturais ou artificiais. Estes produtos têm em comum a procedência direta ou indireta do processo de fotossíntese, sendo, por este motivo, produzidos periodicamente e classificados como fontes renováveis (AGUIAR, 2010).

Basicamente, o termo biomassa é utilizado para denominar o grupo de produtos energéticos e matérias-primas renováveis, originados a partir da matéria orgânica formada por via biológica. Do ponto de vista energético, biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizado para produção de energia (SEYE, 2003).

Outra definição, semelhante às supracitadas, é apresentada por NOGUEIRA e LORA (2003), no qual se pode considerar a biomassa, de forma mais abrangente, como sendo todo material de origem orgânica, como por exemplo, a madeira, detritos animais e resíduos orgânicos, sendo de grande interesse os resíduos agrícolas como a casca de arroz, a serragem e o bagaço da cana-de-açúcar.

A energia contida na biomassa é energia química associada com os átomos de carbono e hidrogênio contidos nas moléculas orgânicas oxidáveis. Para organização e assimilação dessas moléculas orgânicas e consequente produção de biomassa vegetal, ocorre na natureza a conversão do dióxido de carbono e da água através da fotossíntese, sendo indispensável para tal, a exposição de tecidos fotossintetizantes à energia solar (FONSECA, 2009).

Na reação de fotossíntese, o termo $C_n(H_2O)_m$ é usado para representar uma classe de compostos orgânicos conhecidos como carboidratos, os quais têm origem no decorrer da reação. De uma forma geral, os organismos fotossintetizantes assimilam cerca de 0,1% a 3,0% da energia solar incidente original, a qual é uma medida da energia máxima recuperável pelo organismo, se convertida em um combustível sintético. Parte dessa energia pode, contudo, ser degradada pela formação de produtos intermediários e haverá, de fato, perdas associadas à conversão da biomassa em um combustível tradicional (FONSECA, 2009).

A biomassa é a matéria vegetal oriunda da fotossíntese, o qual contém energia química procedente da transformação energética da radiação solar. Quando as ligações que ocorrem entre moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio são quebradas durante a combustão, digestão, ou decomposição, estas substâncias liberam sua energia química armazenada (KLAUTAU, 2008; PELANDA *et al.*, 2015).

A cadeia produtiva de base florestal possui duas fontes principais de biomassa para geração de energia: (I) resíduos florestais, que representam o material lenhoso produzido na floresta, mas não necessariamente utilizado para consumo; e (II) resíduos lenhosos industriais, que podem ser serragem, maravalha, casca e outros. Estes últimos são gerados principalmente pelo manuseio e processamento industrial. Os resíduos oriundos do processo industrial são, geralmente, consumidos no processo industrial integrado na geração de energia e/ou na produção de outros produtos, tais como *pellets* e briquetes (APRE, 2018).

No Brasil, a produção de biomassa de origem florestal (plantada e nativa) tem se mantido estável nos últimos anos, atingindo 142,2 milhões m³ em 2014 e estimativa de 143,3 milhões m³ em 2015. A taxa anual de crescimento na produção foi de 0,77%, o que equivale a 7,2% no período (2006-2015). O Paraná produziu 5,2 milhões m³ de biomassa florestal em 2006, atingindo o patamar de 17,3 milhões m³ em 2016. O crescimento foi de 13,2% ao ano e de 137,6% no período. O consumo aparente de biomassa florestal atingiu patamar de 138,0 milhões m³ em 2015, o que reflete que 96% da produção é consumida internamente no país. A taxa de crescimento anual no consumo foi de 0,86% e de 8,1% entre 2006 - 2015 (APRE, 2018).

No Brasil, o setor florestal em 2018, gerou 52,0 milhões de toneladas de resíduos sólidos, sendo que, desse total, 36,9 milhões (70,9%) foram gerados pelas atividades florestais e 15,1 milhões de toneladas (29,1%) pelas operações industriais. A maior parte do resíduo é reutilizada e o restante segue para a destinação correta, dentro dos critérios legais (IBÁ, 2019).

A biomassa florestal, por ser conhecida como uma fonte de energia renovável e um combustível neutro em carbono, prevê-se um aumento na geração de cinzas de biomassa, segundo VOSHELL *et al.* (2018). A queima de biomassa é neutra em carbono, ao ser queimada, libera apenas a quantidade de CO₂ absorvida pelo vegetal durante o seu crescimento (BABCOCK E WILCOX, 2019).

2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA EM ENERGIA

A conversão termoquímica ocorre quando a energia “quimicamente armazenada” na biomassa é convertida em calor por meio da combustão. Uma larga variedade de tecnologias capazes de converter a biomassa em energia está disponível através da via termoquímica, e sua diferenciação está associada à quantidade de oxigênio que é fornecido ao processo, tendo como referência o valor do coeficiente estequiométrico (número que antecede cada fórmula química), resultando nas vias de combustão direta, pirólise e gaseificação (DINKELBACH, 2000).

A pirólise da biomassa é o processo de decomposição termoquímica da matéria orgânica a temperaturas que rondam os 500°C e difere da combustão uma vez que o processo ocorre no total, ou quase total, ausência de oxigênio. É necessária uma fonte de calor externa e é obtida uma mistura de gases, líquidos e sólidos com altos poderes caloríficos que podem ser aplicados em diversas áreas, tanto na indústria química como no sector da energia (FERREIRA *et al.*, 2009); (SANTOS, 2011); (IEA, 2007).

A gaseificação consiste na conversão termoquímica da biomassa em combustíveis gasosos através da oxidação parcial da biomassa a elevadas temperaturas (800°C - 1200°C) sendo necessária a presença de um agente gaseificador, podendo este ser ar, vapor de água, oxigênio ou uma combinação de ambos (LORA *et al.*, 2012); (SAIDUR *et al.*, 2011).

A combustão de biomassa é o principal método de conversão de biomassa para energia, responsável por mais de 90% da contribuição global para a bioenergia. Considera-se que a combustão de biomassa é um processo livre de carbono pois o CO₂ resultante do processo foi previamente capturado pelas plantas. Consiste numa sequência de reações químicas pela qual um combustível, em presença de oxigênio, se dissocia quimicamente libertando a sua energia química armazenada (reação exotérmica). Os gases quentes podem ser utilizados diretamente ou transformados em energia mecânica ou eletricidade em diferentes equipamentos, tais como, fogões, fornos, caldeiras, turbinas a vapor, turbogeradores, entre outros (SILVA *et al.*, 2013); (IEA, 2007).

Durante o processo de conversão energética da biomassa sólida usando caldeira como equipamento, ocorre a combustão direta, a decomposição térmica da

carga combustível e a combustão dos produtos resultantes desta decomposição, com uma quantidade de oxigênio fornecida para ocorrer a combustão completa do combustível (NOGUEIRA e RENDEIRO, 2008; PELANDA *et al.*, 2015).

A combustão direta é a principal forma de utilização da biomassa e consiste na transformação da energia química dos combustíveis em calor, por meio das reações dos elementos constituintes com o oxigênio fornecido. Para fins energéticos, a combustão direta ocorre essencialmente em fogões (cozimento de alimentos), fornos (metalurgia, p.e.) e caldeiras (geração de vapor, p.e.). Embora muito prático e as vezes conveniente, o processo de combustão é normalmente ineficiente (ANEEL, 2005).

Quando as ligações químicas entre moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio são quebradas por combustão, digestão, ou decomposição, estas substâncias liberam sua energia química armazenada. A utilização da biomassa como matéria-prima de conversão depende das propriedades químicas e físicas das moléculas (MCKENDRY, 2002).

De todos os materiais de biomassa, a madeira sempre foi a mais utilizada na Europa. No entanto, nas últimas décadas, o modelo de consumo de madeira mudou, passando a utilizar equipamentos mais modernos e eficientes. O setor residencial mantém a maior parcela do consumo de energia de madeira sólida (27%), seguido pelo uso industrial de aparas de madeira, em instalações acima de 1 MW (22%) e pelo uso em pequena escala de aparas de madeira em 14%. O consumo de *pellets* em aparelhos modernos também está crescendo rapidamente, representando 6% do consumo total de energia de madeira da União Europeia (BIOENERGYEUROPE, 2019). Em 2017, a biomassa de todos os tipos produziu energia que representou 144.087 ktep (tonelada equivalente de petróleo), que representou aproximadamente 22% da oferta de energia. Mais de dois terços da biomassa consumida na Europa consistem em biomassa sólida, principalmente resíduos florestais e, em certa medida, subprodutos agrícolas (BIOENERGYEUROPE, 2019; EUROSTAT, 2020).

No Brasil, em 2018, foi gerado um total de 306.764 ktep envolvendo todas as fontes de energia primária, sendo que as energias renováveis foram responsáveis por 96.680 ktep do total, perfazendo assim aproximadamente 31,5%. Entre as energias renováveis a lenha representou 7,8%, a indústria de cana-de-açúcar gerou 16,6% do total e outras fontes 7,05% (BEN-EPE, 2019).

Diversos segmentos industriais utilizam a biomassa florestal como fonte para a geração de energia. Entre 2006-2015 observou-se aumento da produção mundial de 0,42% ao ano e de 3,88% no período. O ano de 2015 encerrou com patamar estimado de 2,34 bilhões m³ de biomassa florestal (APRE, 2018).

Devido ao aumento da utilização de biomassa florestal na geração de energia no Brasil, a quantidade de cinzas (resíduo sólido da combustão) geradas é muito grande, e na maior parte das vezes, não têm o destino adequado, causando assim impactos negativos ao meio ambiente (CRUZ, 2012).

2.3 CINZA DE BIOMASSA FLORESTAL

A cinza tem uma composição heterogênea em termos de morfologia, forma e tamanho das partículas e composição química, que varia de acordo com os parâmetros do processo de incineração, por exemplo, temperatura e tempo de incineração e tipo de biomassa (TEIXEIRA *et al.* 2008).

A cinza da caldeira de biomassa consiste em uma mistura de elementos minerais oxidados, areia e devido a eficiência de conversão em energia térmica ser baixa em caldeiras, ocorre a presença de material orgânico (FOELKEL, 2011).

A composição da cinza pode ser bastante variada e depende de uma série de fatores a exemplo da parte da planta que está sendo utilizada para a combustão, a idade e os métodos de armazenamento (KARAYILDIRIM *et al.*, 2008; HORTA *et al.*, 2010; PELANDA *et al.*, 2015).

Os elementos inorgânicos que se encontram em menor concentração como o fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), silício (Si), enxofre (S) e cloro (Cl), são os que estão associados a formação de depósitos e incrustações, além da formação de espécies corrosivas durante a combustão de biomassa, (BRYERS, 1996; JENKINS *et al.*, 1998; VAMVUKA *et al.*, 2014; MARAFON *et al.*, 2016).

CACURO e WALDMAN (2015) realizaram um estudo sobre cinzas, chegaram à conclusão que é um material complexo, de composição química e morfológica heterogênea, compostas por partículas como cenosferas, silicatos e carbono não queimado e que a maior barreira para a utilização das cinzas em larga escala em suas diversas potencialidades é a sua heterogeneidade, devido à falta de padronização no processo de queima.

As partículas de cinzas de biomassa florestal que variam de tamanho entre 1 e 20 μm são geradas pela fusão de compostos minerais na superfície das partículas em combustão, já as partículas menores que 1 μm são formadas através da vaporização e posterior condensação de uma pequena porção de compostos minerais (ISA, 2019).

Nos estudos realizados por VASSILEV *et al.*, (2010), verificaram que o teor de cloro na composição química da biomassa pode variar entre 0,01 e 0,9%, sendo os maiores valores correspondendo às biomassas herbáceas e os menores à madeira.

Para LORA e VENTURI (2012), a presença de cloro na palhada da cana e a presença de alto teor de metais alcalinos na cinza, faz com que ocorra a vitrificação dos materiais inorgânicos existentes nas cinzas de biomassa nas fornalhas durante a combustão.

Na indústria de base florestal, 63,3% dos resíduos são destinados à geração de energia por meio da queima em caldeiras, que geram vapor e, eventualmente, energia elétrica para o processo produtivo. Além disso, cavacos, serragem e aparas de papel são reutilizados como matéria-prima por outras empresas do setor e representam 29,4% do total de resíduos da indústria. Resíduos como a lama de cal e a cinza das caldeiras representam 4,5% e são reutilizados, por exemplo, para produção de cimento e óleo combustível reciclado (IBÁ, 2019).

MLONKA-MĘDRALA *et al.* (2019) concluíram após observar em escala laboratorial que em ligas de aço contendo alto teor de cromo pode ocorrer a formação de incrustações dos óxidos de ferro (Fe_2O_3) e cromo (Cr_2O_3), neutralizando assim o efeito do potássio. Mas devido aos movimentos gravitacionais dentro dos queimadores podem remover esta proteção e ali formar os depósitos de potássio acelerando a corrosão.

CINCOTTO (1988) afirma que o resíduo que tem maior destaque no âmbito da utilização de resíduos agroindustriais, é a cinza gerada por processos de incineração para geração de energia e para secagem.

A floresta energética é uma floresta plantada tem a biomassa para energia como principal produto. Ela é formada estrategicamente para gerar energia limpa e renovável. Podendo suprir usinas termoeletricas de forma competitiva, descentralizando o sistema de produção de energia, além dos benefícios ambientais, econômicos e sociais, através da criação de empregos diretos e indiretos na região de implantação (ABAF, 2019).

Outros benefícios importantes são a diminuição da pressão pelo desmatamento de florestas naturais, bem como a preservação de importantes ecossistemas e produção de madeira em regiões de baixa oferta de recursos naturais e não aptas ao desenvolvimento de outras atividades produtivas (ABAF, 2019).

Do ponto de vista da geração de resíduos sólidos, FERREIRA (2012) realizou estudos e concluiu que o Brasil procura amenizar os impactos gerados pelos resíduos sólidos. Apesar disso, foram criadas as leis 11.445/07 e 12.305/10. A primeira tratando das diretrizes nacionais para o saneamento básico e para a política federal de saneamento básico. E a segunda tratando da Política Nacional de Resíduos Sólidos onde estabelece responsabilidade compartilhada aos fabricantes, distribuidores e comerciante e prevê a logística reversa como solução para minimização de resíduos

2.4 O EMPREGO DA CINZA DE BIOMASSA

A viabilidade técnica da adição de cinza de lenha em formulações de massa para cerâmica estrutural ficou comprovada, segundo LUCENA (2007) que realizou o estudo com duas argilas (plástica e não-plástica). Das composições estudadas com cinza, a que apresentou melhor desempenho foi a massa de argilas com 10% de cinza, na temperatura de 1150 °C, com a menor absorção de água, menor porosidade aparente, densidade aparente pouco acima das outras e maior resistência mecânica à flexão.

MEDEIROS (2010) incorporou resíduos de cinza de casca de arroz, lodo de ETA- Estação de Tratamento de Água e cinza de lenha em massa cerâmica. Uma mistura entre os três resíduos foi estudada e concluindo-se que se pode utilizar até 25% de resíduo em relação à massa cerâmica, atingindo uma temperatura de até 1150 °C, sem comprometer as características desejadas no produto cerâmico.

PÉREZ-VILLAREJO *et al.* (2012) fizeram experimentos adicionando cinza de biomassa em argilas com o objetivo de produzir tijolos de cerâmica. Foram adicionadas as frações de 0, 10, 20, 30, 40 e 50% de cinza. A cinza foi obtida na geradora de energia Polanco (Sul da Espanha), tanto argila como a cinza foram moídas até atingirem a granulometria de 150 µm. Foram analisadas as propriedades de perda ao fogo, retração linear, densidade aparente, absorção de água e resistência a compressão. Os autores chegaram à conclusão que a melhor porcentagem de

adição de cinza de biomassa na massa é de 20%, de onde atendem os padrões exigidos pela legislação espanhola.

Após realizar os testes em escala laboratorial, FERREIRA (2012) concluiu que apesar da utilização de cinza de caldeira de biomassa a 20% apresentar boa resistência e não apresentar periculosidade ao produto final, os resultados obtidos não recomendam o seu uso devido a absorção de água após queima ser superior a 22%, máximo recomendado pela norma brasileira ABNT NBR 15270-1, e devido à todas as dosagens sua cor não possuir um aspecto visual agradável. Neste caso a norma segue uma exigência coerente, pois, com o aumento da absorção, a cura da argamassa é muito rápida, causando trincas e pouca aderência das mesmas na alvenaria.

CARRASCO-HURTADO *et al.* (2014) adicionaram cinza de biomassa de fundo de caldeiras em argamassas com o objetivo de avaliar as propriedades de isolamento térmico nos materiais de construção civil. A adição variou entre 10 e 90% de cinza misturando-se com cimento tipo Portland, outra composição foi adicionado com óxido de cálcio e uma terceira composição foi feita com hidróxido de cálcio. Os autores ficaram otimistas com os resultados obtidos inicialmente sendo o melhor resultado foi com a mistura contendo cimento tipo Portland e concluíram ser possível o uso de cinza de biomassa de fundo de caldeiras em substituição parcial de cal e cimento, pois as cinzas possuem propriedades mecânicas aceitáveis e baixa condutibilidade térmica atendendo as especificações da norma EN 771-2: 2011.

CABRERA *et al.* (2014) avaliaram a viabilidade técnica de utilização de cinza de fundo de caldeira da região de Andalusia (Espanha) no emprego em infraestruturas de engenharia civil. Foram avaliadas as propriedades físicas, químicas e mecânicas comparando com as especificações técnicas para estradas impostas pela legislação espanhola. Ficou comprovado que a cinza de biomassa de fundo de caldeira possui propriedades aceitáveis para serem usadas em aterros de estradas com mais de 5 m de altura sem preocupações adicionais na construção.

BELTRÁN *et al.* (2014) utilizaram os teores de 5, 10, 15 e 20% de cinza de biomassa para substituir areia natural e cimento na composição da argamassa, testando as propriedades físicas: consistência, porosidade, densidade, resistência a flexão e à compressão dos materiais produzidos. Concluíram ser promissor a utilização de cinzas de biomassa, mas sugerem que seja feita uma queima da cinza, para diminuir a quantidade de material orgânico existente.

TAFUR-MARINOS *et al.* (2014) estudaram a composição química da cinza de fundo e a volante geradas através da combustão de madeira peletizada e observaram que os resíduos são formados por materiais inorgânicos, sendo 7% no fundo e 38% na cinza volante. Os elementos químicos cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), enxofre (S), fósforo (P), silício (Si) e cobre (Cu) estão presentes nos dois tipos de resíduos e ferro (Fe), alumínio (Al), cromo (Cr), zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb), cádmio (Cd), manganês (Mn) e boro (B) são encontrados em resíduos volantes. O elemento químico potássio (K) é um caso particular que é encontrado em baixas concentrações no resíduo volante. O conhecimento das composições da biomassa (macro e microelementos) e o comportamento nas transformações em produtos são importantes para o descarte e ou reutilização destes em subprodutos.

CARRASCO *et al.* (2014) empregaram a cinza de biomassa gerada a partir da combustão realizada em oliveiras e resíduos da agricultura de onde avaliaram a resistência mecânica dos blocos produzidos com as argamassas contendo entre 10 e 90% de cinzas na composição. Verificaram que quanto maior a quantidade de cinza, menor é a resistência à compressão devido ao aumento da porosidade e concluíram, que a cinza de biomassa pode ser utilizada nas argamassas, mas sugerem mais estudos para otimizar as características finais.

MODOLO *et al.* (2015) realizaram um estudo para avaliar o aproveitamento de cinza de biomassa florestal (casca de eucalipto e resíduos da indústria madeireira) sendo coletada no fundo da caldeira. Foram empregadas as frações de 25, 50 e 100% de cinza em substituição de areia na composição de argamassa adesiva e após vários ensaios, verificaram que é indicado o uso de cinzas de biomassa estudada.

BENNACK (2016) realizou um estudo para incorporar resíduos de cinza de madeira no concreto, substituindo parcialmente o agregado fino (areia fina), o que afeta diretamente o índice de consistência do concreto fresco e está relacionado à proporção utilizada. Quanto maior a porcentagem de cinza, menor a trabalhabilidade do concreto. Concluiu que considerando que a incorporação dos resíduos nos concretos e nos blocos intertravados de concreto resultaram em análises que diferem entre si, faz-se necessário destacar que os resultados estão relacionados principalmente às características do resíduo, ao teor de incorporação, ao agregado a ser substituído, bem como ao produto final obtido. Neste contexto é possível afirmar a viabilidade técnica da reutilização das cinzas de madeira em produtos cimentícios, sendo uma alternativa sustentável quanto à destinação dos resíduos.

Adicionando 5, 10, 20, 40 e 60% de cinza de biomassa de base florestal em argilas para a produção de materiais cerâmicos, KIZINIEVIC e KIZINIEVIC (2016) testaram 2 tipos de cinza. A primeira possuindo 86% da composição em silício (Si), cálcio (Ca), ferro (Fe), oxigênio (O) e carbono (C) e a segunda contendo 98% carbono (C) e oxigênio (O). Foram misturadas e moídas até granulometria de 0,63 mm assim como a argila utilizada. Após queima a nas temperaturas de 950 e 1000 °C concluíram que na mesma temperatura, quanto maior o teor de cinza na composição menor é a densidade, a condutividade térmica e a resistência à compressão e maior será a absorção de água e porosidade do material cerâmico produzido.

ELICHE-QUESADA e LEITE-COSTA (2016) incorporaram cinza de biomassa em argila, visando a produção de material cerâmico usados em construção civil. A argila coletada em Bailen (Espanha) era composta por três tipos de argilas (vermelha, amarela e preta) e as cinzas de biomassa foram coletadas em uma usina de biomassa localizada em La Loma, Villanueva (Espanha) que usa o bagaço da azeitona como combustível. Foram feitas as análises de porosidade aparente, densidade aparente, retração linear, perda ao fogo, absorção de água, resistência a compressão, dos resultados obtidos, concluiu-se que a densidade, resistência mecânica e condutividade térmica reduziram com o aumento no teor de cinza adicionados. Já para absorção de água os valores ficaram acima dos tolerados pelas normas espanholas, podendo ser incorporado no máximo o limite de 20% de cinzas de biomassa.

MASCHOWSKI *et al.* (2016) avaliaram cinza de madeira quanto à composição química e mineralógica através de análises de difração e fluorescência de raios-X. Constataram que seis das oito cinzas analisadas possuem concentrações suficientes de cálcio e que podem ser definidas como fertilizante cálcico. Outros elementos foram encontrados nas cinzas, todos dentro dos limites permitidos pelas regulamentações de fertilizantes, e concluíram que as cinzas das espécies em estudo podem ser usadas sem preocupações ambientais.

ELICHE-QUESADA *et al.* (2017) avaliaram a influência da adição de alguns tipos de cinza de biomassa de fundo em massa argilosa para a fabricação de tijolos de cerâmica. Adicionaram 20% de cinzas de biomassa e queimaram a 1000 °C e observaram a redução na densidade aparente e que tijolos com cinzas de biomassa apresentaram melhores características térmicas. Os resultados obtidos no teste de lixiviação dos tijolos contendo cinzas de biomassa ficaram dentro dos limites aceitáveis ambientalmente.

ROSALES *et al.* (2017) fizeram vários beneficiamentos na cinza de biomassa obtidas de uma geradora de energia térmica em Córdoba (Espanha) que queimam podas de oliveiras e outros materiais vegetais. As argamassas foram feitas utilizando cinza moída, cinza queimada e cinza sem partículas leves e uma combinação entre tais materiais perfazendo um total de 20% em substituição ao cimento utilizado na argamassa. Foram determinadas a densidade, porosidade e absorção de água, retração e testes de resistência a compressão e à flexão. Através dos resultados obtidos, concluíram que quando se realizam tais beneficiamentos (moagem, queima) à cinza de biomassa, melhoram as características dos produtos finais, mas que tais beneficiamentos encarecem a fabricação dos mesmos.

Foram realizados estudos com cinza de biomassa de base florestal como aditivo na compostagem da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos. Adicionaram as frações de 2, 4 e 8% e concluíram que os resultados demonstraram melhora no processo de compostagem quanto a qualidade do produto final. Ocorreu a redução de sólidos voláteis em 32% e estabilidade biológica em 52%, em comparação com o produto não aditivado (ASQUER *et al.*, 2017).

O incremento na absorção de CO₂ quando se incorpora à pasta de biogás a cinza de biomassa gerada da queima do caule de algodão, da palha de arroz, do caule de milho e casca de amendoim foi estudado por YAN *et al.*, (2017). A cinza foi gerada em laboratório após queima em 600 °C por duas horas e analisada antes e depois dos ensaios de absorção de CO₂, e concluíram que os melhores resultados obtidos foi em concentrações de 100 g L⁻¹ de cinzas de caule de algodão e 200 g L⁻¹ da cinza de casca de amendoim.

Material cerâmico para a construção civil foi produzido por KAZMI *et al.* (2018) adicionando os teores de 5, 10 e 15% de cinza de biomassa de bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz. Através dos resultados obtidos de porosidade aparente e resistência à compressão, os autores concluíram que com a adição de 15% da cinza de biomassa os materiais produzidos estão dentro dos parâmetros normatizados pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA).

Utilizando-se de cinza de biomassa nas concentrações de 15, 50 e 100% em misturas com solo argiloso expansivo com o objetivo de melhorar a estabilidade do solo argiloso em construções de estradas, CABRERA *et al.* (2018) realizaram testes de compressão tri axial e teste de expansibilidade, de onde concluiu que a adição de cinzas contribuiu positivamente na capacidade de suporte.

LIU *et al.* (2018) utilizaram cinza de biomassa geradas em Qingdao (China) através da combustão de resíduos agrícolas e florestais, sendo moído até ser passante em peneira 40 *mesh*, foi funcionalizada com *t*-butanol para a remoção de azul de metileno de soluções, onde através de vários ensaios, obteve-se uma remoção de 44% apenas usando as cinzas de biomassa, mas quando adicionado peróxido de hidrogênio, o valor passou para 100%. Os autores salientam que ao se empregar cinzas de biomassa sem beneficiamentos (purificações), as soluções finais após o tratamento da remoção de azul de metileno, apresentaram valores aceitáveis para os metais pesados liberados.

DA COSTA *et al.* (2019) avaliaram ambientalmente as alternativas de valorização da utilização de cinza volante e cinza de fundo de caldeiras geradas através da combustão dos resíduos de eucalipto e pinus. Após avaliar as seguintes utilizações: blocos de concreto, pavimentação asfáltica, operações no preparo de materiais tais como: areia, cimento Portland, cascalho e calcário e também o transporte envolvido na produção dos materiais, os autores concluíram que todas os cenários de valorização são melhores do que o aterro das cinzas de biomassa.

MEDINA *et al.* (2019) utilizaram cinza de biomassas da agroindústria e cinza composta de lenhosa de eucalipto, frutíferas e coníferas perfazendo um total de 40% e os outros 60% foram resíduos de palha para queimar nas caldeiras. Com a adição de 10% e 20% de adição de cinza de biomassa no cimento, continua a atender os requisitos das normas. Quanto maior a quantidade de cinza for adicionada no cimento maior é a redução de poros na argamassa final.

2.5 ARGILA

CARTER e NORTON (2007) descrevem argilominerais sendo os minerais característicos das argilas, podendo ser caulinita, illita, montmorilonita, haloisita, entre outros. São os argilominerais que definem as características e as propriedades das argilas.

As argilas, quimicamente, são silicatos de alumínio hidratados, podendo conter cálcio, ferro, magnésio e outras. Sua forma mais pura é a caulinita. Sua fórmula molecular é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo 47% de SiO_2 , 39% de Al_2O_3 e 14% H_2O .

O que diferencia estes argilominerais é basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura, do alumínio por magnésio ou

ferro, e do silício por alumínio ou ferro, principalmente, e consequente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Dessa forma, na caulinita praticamente não ocorre substituição, na illita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio; na montmorilonita também ocorrem substituições e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros. Isto implica em diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas (CARTER e NORTON, 2007).

Argila é um material natural, de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita e outras.), matéria orgânica e outras impurezas. As argilas são silicatos naturais constituídos predominantemente por argilominerais e que se tornam plásticos quando umedecidos (ABCERAM, 2020).

A argila é formada pela desintegração de rochas ígneas, sendo o feldspato a sua origem mais comum, podendo ainda ser formada de micaxistos e gnaisses. Também é constituída de compostos minerais, que contém fundamentalmente silicatos de alumínio hidratados (PETRUCCI, 1982).

Como exemplo, argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias, pois são constituídas essencialmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), enquanto que os outros, devido à presença de potássio, ferro e outros elementos, têm a refratariedade sensivelmente reduzida. A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afetar substancialmente as características de uma argila para uma dada aplicação; daí a razão, para muitas aplicações, de se eliminar por processos físicos os minerais indesejáveis. Processo este chamado de beneficiamento (ABCERAM, 2020).

Na grande maioria das vezes as argilas possuem certas impurezas, que se misturam durante a sua formação, e que enquanto uns são constituídos de resíduos minerais de rochas originais, outros se juntaram às argilas durante o seu transporte, pelas águas, ou ainda trazidos pelas águas de infiltração. Esses minerais são o quartzo, os feldspatos, os calcários, pirita, illita, hematita entre outras. Essas impurezas agem alterando certas características como: cor, retração, dilatação, resistência mecânica e plasticidade das argilas MONTEIRO *et al.* (2007).

Para LUZ e LINS (2005), o termo argila lato sensu é empregado para designar um material inorgânico natural, de granulometria fina, com partículas de poucos micrômetros, que apresenta comportamento plástico quando adicionada uma

determinada quantidade de água. Do ponto de vista sedimentológico e granulométrico, a fração argila corresponde ao conjunto de partículas inferiores a 2 μm ou 4 μm , segundo as escalas de Attemberg e Wentworth, respectivamente.

As argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas (CARTER e NORTON, 2007).

Quanto ao aspecto químico-mineralógico, os taguás contêm, predominantemente, argilominerais do grupo da illita. Esse mineral é rico em óxido de potássio, que confere baixo ponto de sinterização, característica marcante dessas rochas. Além disso, o taguá apresenta alto conteúdo de material ferruginoso, que auxilia no processo de sinterização e proporciona cores de queima avermelhadas (JUNIOR e TANNO, 2008).

Os taguás são mais abundantes que as argilas quaternárias, possuem ampla distribuição no território nacional e apresentam bom desempenho cerâmico, sobretudo no processamento térmico. Isto tem possibilitado o crescimento de seu aproveitamento, em substituição às argilas de várzea, na cerâmica vermelha, pois constituem depósitos mais espessos e homogêneos, posicionados em situações topográficas mais favoráveis, fora das áreas de inundação, com vantagens técnicas e ambientais para as operações de lavra (JUNIOR e TANNO, 2008).

A maior dificuldade na caracterização de argilas é a heterogeneidade que estes materiais apresentam. As argilas são constituídas por uma grande diversidade de óxidos metálicos e elementos químicos, exigindo a realização de análises qualitativas para a previsão de suas fases constituintes (RAMIREZ, 2012).

Uma massa cerâmica é quase sempre uma mistura de argilas com à incorporação de outras substâncias para melhorar a qualidade dos produtos cerâmicos. Há uma grande variedade de substâncias que podem ser adicionadas às massas cerâmicas, sendo que aqui citamos algumas delas, como os feldspatos, granitos, filitos (FONSECA *et al.*, 1999), os polímeros (ASSIS *et al.*, 2005), a vermiculita (SCHWARTZ *et al.*, 2005), entre outras.

As matérias-primas empregadas na fabricação de peças cerâmicas, ou seja, as argilas são compostas normalmente por diferentes espécies mineralógicas que se misturaram durante o processo de formação. Devido a este fator, suas propriedades

dependem da natureza dos minerais presentes, do seu estado de degradação e de suas proporções (BARBA *et al.*, 2001).

2.6 MATERIAIS CERÂMICOS POROSOS

Existem diversos processos para dar forma às peças cerâmicas, e a seleção de um deles depende fundamentalmente de fatores econômicos, da geometria e das características do produto. Os métodos mais utilizados compreendem: colagem, prensagem, extrusão e torneamento (ABCERAM, 2020).

Em muitas aplicações tradicionais de cerâmica, particularmente em aplicações estruturais e elétricas, é necessário que o componente de cerâmica sinterizada tenha porosidade mínima. No entanto, em um número crescente de aplicações, por exemplo, em sensores cerâmicos de umidade e gás, em membranas filtrantes a porosidade não é apenas desejável, é necessária. Vários métodos diferentes podem ser usados para produzir estruturas porosas tais como: a utilização de partículas grandes para evitar o empacotamento denso; aplicação de um material orgânico para aumentar a quantidade de poros; utilização de um material aglutinante e produzir bolhas de gás na mistura; impregnação de uma espuma com porosidade continua com material argiloso (CARTER e NORTON, 2007).

Uma membrana filtrante pode ser descrita como uma barreira semipermeável de separação física entre duas fases, evitando contato íntimo entre elas. Processos de separação por membranas caracterizam-se pela passagem de uma suspensão ou solução através de uma membrana, ocorrendo separação seletiva dos componentes, sob o efeito de uma força motriz que proporcione o transporte de matéria (STRATHMANN, 1993; SANTOS e PULCINELLI, 1997).

As membranas cerâmicas funcionam como qualquer outra membrana de filtração tangencial para aplicação de micro e/ou ultrafiltração, conseguem manejar altos níveis de sólidos suspensos no lado retentado. Devido à precisa distribuição de poros, pode fazer separações muito eficientes como fracionamento e remoção de bactérias (VILLAS BOAS, 2015).

A filtração a partir de membranas de baixa pressão tem se destacado no processo de separação, uma vez que é de fácil operação, requer menor gasto energético, é capaz de proporcionar uma elevada eficiência de separação e não necessita da adição de contaminantes químicos. A microfiltração é adequada para

células frágeis, porém é inviável quando aplicada a processos em larga escala devido ao alto custo principalmente da membrana, uma vez que são normalmente fabricadas a partir de matérias-primas sintéticas que possuem um alto valor agregado, como a zircônia, alumina, titânia e sílica (HENRIQUES, 2017).

Existem duas configurações básicas possíveis para a realização dos processos de filtração por membranas. Nos processos clássicos de filtração, o fluido se movimenta na direção perpendicular à superfície da membrana, sendo o processo denominado por filtração normal. Desta forma, pode ocorrer rapidamente o acúmulo de partículas na superfície da membrana, diminuindo subitamente a eficiência da mesma. Por este motivo é comum em processos contínuos optar-se pela filtração tangencial, na qual o fluido se movimenta paralelamente à superfície da membrana sob ação de uma intensa força motriz, minimizando, em condições determinadas, o acúmulo de matéria na superfície da membrana (SANTOS e PULCINELLI, 1997).

De maneira geral, e quanto à composição química, membranas podem ser classificadas em duas classes (STRATHMANN, 1993; ZAHID, 1993; SANTOS e PULCINELLI, 1997):

a) orgânicas: constituídas por polímeros orgânicos (acetato de celulose, poliamidas ou polissulfonas) e amplamente utilizadas nos processos comerciais de osmose reversa. Apresentam algumas limitações em seu emprego quanto às condições de utilização por apresentarem sensibilidade a variações de temperatura, pH e pressão, a ação de alguns solventes e também a ataques por microrganismos;

b) inorgânicas: constituídas em sua maioria por óxidos tais como sílica, titânia, zircônia e alumina, entre outros, que podem ser utilizados isoladamente ou combinados, como é o caso das membranas compósitas. Há também outros tipos, inclusive anteriores historicamente em relação a estas, como é o caso das membranas de carbono micro poroso, preparadas a partir da pirólise controlada de polímeros orgânicos em atmosfera inerte, prestando-se a uma ampla utilização para purificação de líquidos ou gases em sua plenitude, devido à grande área de superfície e consequente capacidade de adsorção em seus poros, que apresentam tamanho da ordem de 2 nm.

Morfologicamente, as membranas podem ser classificadas em (BHAVE E STRATHMANN, 1993): SANTOS, 1999; ZAHID, 1993):

a) simétricas: sistemas com estrutura homogênea ao longo do eixo transversal da membrana. Incluem-se neste tipo algumas membranas capilares vítreas e membranas de alumina obtidas por oxidação anódica do alumínio metálico;

b) assimétricas: estas são na maioria membranas preparadas por meio de processo sol-gel e posterior tratamento térmico. Compostas por diversas camadas, podem apresentar mudança gradual na microestrutura, com decréscimo no tamanho de poro ao longo do eixo transversal da membrana. Membranas cerâmicas suportadas em substratos variados são exemplos típicos de membranas assimétricas.

Processos de separação por membranas têm apresentado um grande progresso movido por necessidades tecnológicas, econômicas e ambientais. As vantagens destes processos em relação às técnicas tradicionais estão relacionadas com a possibilidade de operação em fluxo contínuo, além do fato de se poder trabalhar à temperatura ambiente, evitando a necessidade de mudança de estado físico (transformação de fase) das espécies envolvidas. Estas vantagens podem incentivar a aplicação de separações por membranas e impelir o seu desenvolvimento em processos de purificação e esterilização nas indústrias farmacêutica e alimentícia em geral, tratamento de água para uso industrial ou urbano e tratamento de efluentes industriais ou urbanos (JULBE *et al.*, 2001).

Em estudos realizados com a adição de amido na geração de poros em material cerâmicos, LORENTE-AYZA *et al.* (2015) concluíram que a utilização de partículas maiores que 50 μm devem exercer um efeito significativo nas propriedades da membrana cerâmica.

As membranas cerâmicas devem possuir uma resistência mecânica suficiente para suportar os ensaios de filtração, o resultado encontrado por HENRIQUES (2017) foi de 4,34 MPa, inferior aos valores obtidos por outros autores, por exemplo, KUMAR *et al.* (2015) que obteve uma resistência mecânica de 12 MPa e SEFFAJ *et al.* (2005) valores de 10 MPa.

MONTANARO *et al.* (1998) concluíram que a resistência mecânica das membranas depende tanto da existência de áreas empacotadas, quanto da ocorrência de defeitos e fissuras. Estes defeitos são ocasionados devido à decomposição do agente porogênico que ocorre durante a sinterização da membrana.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais empregados neste trabalho foram dois tipos de argilominerais, sendo, uma caulinítica (AB) (FIGURA 1a) fornecida pela empresa Cermassas - Pastacer LTDA. (Campo Largo/PR) e uma ilita (AV) (FIGURA 1b) (Campo Tenente/PR) como materiais de base na produção de materiais cerâmicos. Três tipos de cinza foram utilizados neste trabalho. Elas foram obtidas através do processo de combustão da biomassa florestal, realizada em caldeira para geração de energia. Dois tipos de cinzas foram coletados da empresa Trombini Embalagens S.A. (Curitiba/PR). A cinza I (CI) e a cinza II (CII) foram coletadas de processos de operação normal e de alta produção, respectivamente. A cinza III (CIII) foi coletada da caldeira da empresa LAR Cooperativa Agroindustrial (Cascavel/PR). Na FIGURA 1c está uma imagem representativa das cinzas de biomassa florestal antes da moagem e na FIGURA 1d a amostra de cinzas de biomassa moída.

FIGURA 1 – ARGILOMINERAIS CAULINITA E ILITA E AMOSTRA REPRESENTATIVA DE CINZAS DE BIOMASSA DE BASE FLORESTAL



LEGENDA: a) argila caulinítica; b) argila ilita; c) cinza de biomassa antes da moagem; d) cinza de biomassa após moagem e peneiramento

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação das Matérias-Primas

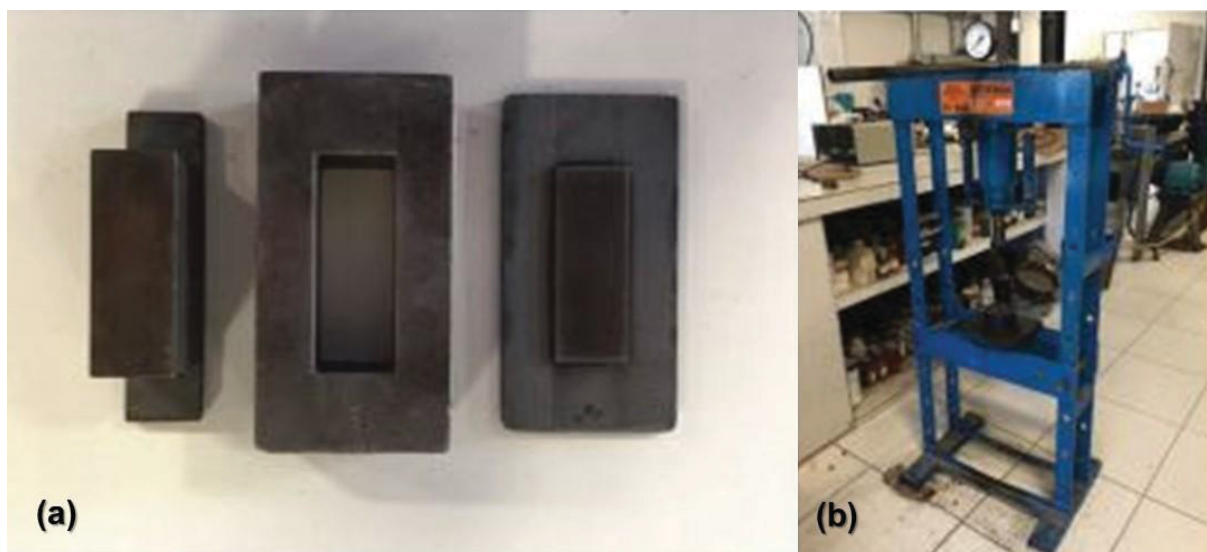
Para o preparo dos materiais cerâmicos, as amostras de argilas e cinzas foram moídas em um moinho de bolas com esferas de alumina (FIGURA 2), (Marca Tecnal, 60 rpm, com tempos variados, aproximadamente 60 minutos para as cinzas e até 240 minutos para as argilas). As amostras foram peneiradas e todos os materiais utilizados foram passados em uma peneira de 60 *mesh* (0,250 mm). Os materiais foram secos em estufa 105 °C até massa constante.

FIGURA 2 – MOAGEM DAS AMOSTRAS DE ARGILAS E DAS CINZAS DE BIOMASSA FLORESTAL EM MOINHO DE BOLAS



Para a produção dos corpos de prova, as argilas e cinzas foram colocados em uma cápsula de porcelana, foi adicionado uma quantidade de água e homogeneizada, sendo colocada os materiais em saco plástico, agitando-se por 20 segundos, sendo prensado um corpo de prova, verificando se o mesmo tem resistência mecânica suficiente para o manuseio e identificação. A massa inicial dos corpos de prova foi previamente medida antes da etapa da prensagem. A mistura foi colocada em um molde metálico com dimensões iniciais de 6,00 x 2,00 x 0,50 cm e os corpos de prova foram produzidos em uma prensa hidráulica uniaxial com pressão de 19 MPa (FIGURA 3).

FIGURA 3 – EQUIPAMENTOS PARA PRODUÇÃO DE CORPOS DE PROVAS



LEGENDA: a) molde metálico para formação dos materiais cerâmicos filtrantes; b) prensa hidráulica uniaxial;

Após a produção dos corpos de prova, todos os materiais foram identificados, pesados e colocados em estufa para a secagem na temperatura de 100 ± 5 °C por 12 horas.

Os corpos de prova foram pesados novamente antes de serem colocados dentro do forno mufla (FIGURA 4), onde foram realizadas as queimas com taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1} até a temperatura final, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. O resfriamento ocorreu naturalmente até temperatura ambiente.

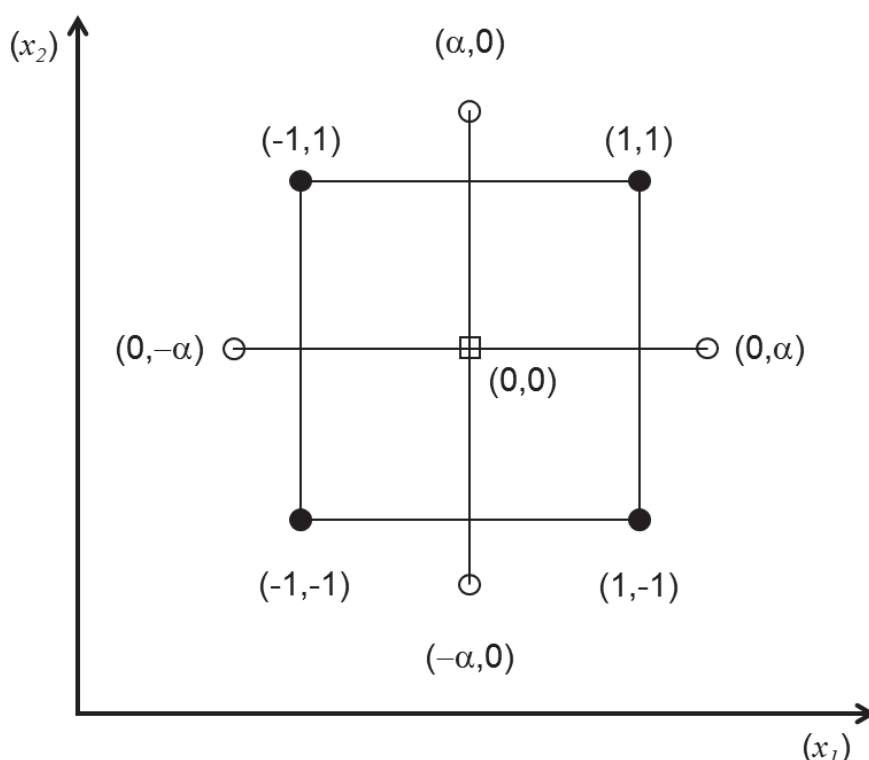
FIGURA 4 – PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS EM FORNO MUFLA



3.2.2 Delineamento Experimental Planejamento Composto Central (PCC)

O planejamento composto central (PCC) completo com duas variáveis (temperatura de queima e % de cinzas adicionadas) foi utilizado para a formação de materiais porosos. O PCC é formado pela combinação de: um planejamento fatorial de dois níveis, pontos axiais e experimentos no ponto central FIGURA 5.

FIGURA 5 – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL PARA DUAS VARIÁVEIS COM PONTOS AXIAIS E CENTRAL



O valor (α) utilizado neste estudo foi de 1,14 para que o PCC fosse ortogonal, isto é, um planejamento onde a matriz de variância e covariância é diagonal e os parâmetros não estão correlacionados entre si (BOX *et al.*, 2005). O valor de α foi calculado conforme as EQUAÇÕES ~~(1)(1)~~ e ~~(2)(2)~~.

$$\alpha = \left(\frac{QG}{4} \right)^{1/4} \quad (1)$$

$$Q = ((G + T)^{1/2} - G^{1/2})^2 \quad (2)$$

Em que:

G = número de pontos fatoriais ($G = 2^k$) se completo, $k = 2$;

T = número de pontos adicionais no PCC;

$T = 2k +$ número de réplicas centrais (3).

As composições para a formação de materiais porosos foram determinadas pelo PCC completo utilizando o argilomineral ilita (TABELA 1) e para o argilomineral caulinita (TABELA 2).

TABELA 1 – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL COM DUAS VARIÁVEIS PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS UTILIZANDO O ARGILOMINERAL ILITA

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	x_1	x_2	Temperatura de queima (°C)	Cinzas Adicionadas (%)
1	-1	-1	900	10
2	+1	-1	1000	10
3	-1	+1	900	30
4	+1	+1	1000	30
5	-1,14	0	893	20
6	1,14	0	1007	20
7	0	-1,14	950	8,53
8	0	1,14	950	31,5
9	0	0	950	20
10	0	0	950	20
11	0	0	950	20

Devido ao comportamento diferenciado durante a queima das argilas utilizadas, verificado em testes preliminares, foram adotadas faixas de temperaturas diferentes.

TABELA 2 – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL COM DUAS VARIÁVEIS PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS UTILIZANDO O ARGILOMINERAL CAULINITA

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	x ₁	x ₂	Temperatura de queima (°C)	Cinzas Adicionadas (%)
1	-1	-1	950	10
2	+1	-1	1150	10
3	-1	+1	950	30
4	+1	+1	1150	30
5	-1,14	0	935	20
6	1,14	0	1165	20
7	0	-1,14	1050	8,53
8	0	1,14	1050	31,5
9	0	0	1050	20
10	0	0	1050	20
11	0	0	1050	20

3.2.3 Tratamentos dos dados

Para o desenvolvimento do PCC e os tratamentos dos resultados por meio da análise de variância simples (ANOVA) e posteriormente o teste de Tukey para comparação de médias a um nível de 5% de probabilidade de erro, foi utilizado o *software* Statistica 12 (*Statsoft TIBCO Software Inc.*).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS E CINZAS

O experimento foi executado com base no Planejamento Composto Central (PCC), uma vez que planejamentos estatísticos são capazes de permitir a realização de experimentos significativos e confiáveis com menores erros experimentais, menor tempo de experimento e menores custos de execução dos ensaios.

Após a definição das quantidades dos materiais utilizados na pesquisa, preparação das composições conforme o planejamento estatístico, segue para a caracterização.

3.3.1 Análise Granulométrica

Para a determinação do tamanho das partículas das matérias-primas, argila e cinza, foi utilizado um analisador Microtrac S3500, com capacidade de medição de 0,02 a 2800 μm . As análises foram realizadas no LAMIR (Laboratório de Minerais e Rochas) da UFPR.

3.3.2 Análise Química Imediata

A análise química imediata que determina dos teores de materiais voláteis (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (CZ) foi realizada conforme norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D1762-84 (2013).

3.3.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise química semiquantitativa por Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada em um espectrômetro PANalytical Axios Max, com tubo de Rh (ródio) 4 kV (LAMIR/UFPR). Para esta análise, as amostras foram previamente microporizadas em moinho de panelas AMEF e analisadas na forma de pastilhas prensada com cera orgânica.

3.3.4 Difractometria de Raios-X (DRX)

Para a identificação das fases cristalinas existentes nos materiais, as amostras foram analisadas em um difratômetro de raios-X da PANalytical Empyrean (LAMIR/UFPR), com detector X'Celerator tubo de cobre e *software* X'Pert High Score Plus para interpretação dos espectros. O ângulo 2θ variou de 3,5 a 70°

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização da morfologia dos materiais, as imagens de MEV foram obtidas no equipamento Jeol JSM-6360 LV (Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR). As análises de energia dispersiva de raios X (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* - EDS) e por comprimento de onda dispersivo (*Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy* - WDS) foram realizadas no mesmo equipamento.

3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Perkin Elmer TGA 4000 (Laboratório Central Analítica - Usinas Piloto de Tecnologia Química/UFPR), com taxa de aquecimento 5 °C min⁻¹, em atmosfera de ar sintético

(50 mL min⁻¹), na faixa de temperatura de 30 – 995 °C, com 10 mg da amostra em um cadinho de alumina.

3.4 PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos porosos produzidos foram avaliados por meio das seguintes propriedades físico-mecânica: retração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente e o módulo de resistência à flexão.

A determinação de absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente e resistência à flexão foram realizadas de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 13818/1997 e da ASTM C20-2000.

Estas propriedades foram determinadas através do princípio de Arquimedes. Os corpos de prova foram imersos em água destilada e mantidos em ebulição por 2 h. Após isso, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente. Os corpos de prova foram secos superficialmente. A massa seca dos corpos de prova foi obtida inicialmente, após o processo de queima.

3.4.1 Absorção de Água (ABS)

A determinação de absorção de água foi realizada conforme a EQUAÇÃO (3)(3).

$$ABS = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (3)$$

Em que:

ABS: absorção de água (%)

m₁: massa do material seco após queima (g)

m₂: massa do material saturado (g)

3.4.2 Porosidade Aparente (PA)

A determinação da porosidade aparente dos corpos de prova foi realizada utilizando uma balança hidrostática conforme a EQUAÇÃO ~~(4)~~(4).

$$PA = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot 100 \quad (4)$$

Em que:

PA: porosidade aparente (%);

m_1 : massa do material seco após queima (g);

m_2 : massa do material saturado (g);

m_3 : massa do corpo de prova imerso em água (g).

3.4.3 Densidade Aparente (DA)

A determinação da densidade aparente (DA) dos corpos de prova foi obtida conforme a EQUAÇÃO ~~(5)~~(5).

$$DA = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \quad (5)$$

Em que:

DA: densidade aparente (g cm^{-3});

m_1 : massa do material seco após queima (g);

m_2 : massa do material saturado (g);

m_3 : massa do corpo de prova imerso em água (g).

Observação: considerando que 1 cm^3 de água corresponde a 1 grama à temperatura ambiente.

3.4.4 Retração Linear (RL)

A retração linear foi determinada através da variação dimensional das amostras que foram obtidas através de um processo de queima, em comparação com as dimensões das amostras não queimadas conforme a EQUAÇÃO ~~(6)~~(6).

$$RL = \frac{Li - Lf}{Lf} \cdot 100 \quad (6)$$

Em que:

RL: Retração linear (%);

Li: comprimento inicial do corpo-de-prova (mm);

Lf: comprimento do corpo de prova após queima (mm).

3.4.5 Resistência à flexão

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados no Laboratório de Tecnologia da Madeira (LTM - DETF) da UFPR, com o auxílio da máquina de ensaios universais EMIC e os resultados calculados conforme descrito no anexo C da NBR 13818 (ABNT, 1997). Para obtenção da resistência a flexão dos materiais cerâmicos, utiliza-se a EQUAÇÃO ~~(7)~~(7).

$$RF = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (7)$$

Em que:

RF: tensão de ruptura à flexão em MPa;

P: carga máxima suportada pelo corpo de prova (N);

L: distância entre os apoios do corpo de prova (mm);

b: base do corpo de prova (mm);

h: altura (espessura) do corpo de prova (mm).

3.5 ENSAIOS DE MICROFILTRAÇÃO

Foram produzidas membranas filtrantes cerâmicas, em formato de discos, com as melhores composições indicadas no estudo realizado para confirmar a possível utilização tais membranas filtrantes em microfiltração.

Os materiais utilizados nos testes preliminares foram: a) solução de microalgas *Acutodesmus obliquus*; b) emulsão água/petróleo; c) equipamento escalonado com volumes máximos de 25 e 50 ml; d) cronometro digital; e) balança semi analítica; f) turbidímetro; g) bomba de vácuo.

A solução de microalgas foi cedida pelo Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS - UFPR) e a amostra de petróleo foi cedida pelo Laboratório de Emulsões das Usinas Piloto de Tecnologia Química (EMULTEC - UPTQ - UFPR).

Os testes foram realizados no Laboratório de Cerâmica (UPTQ, UFPR).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

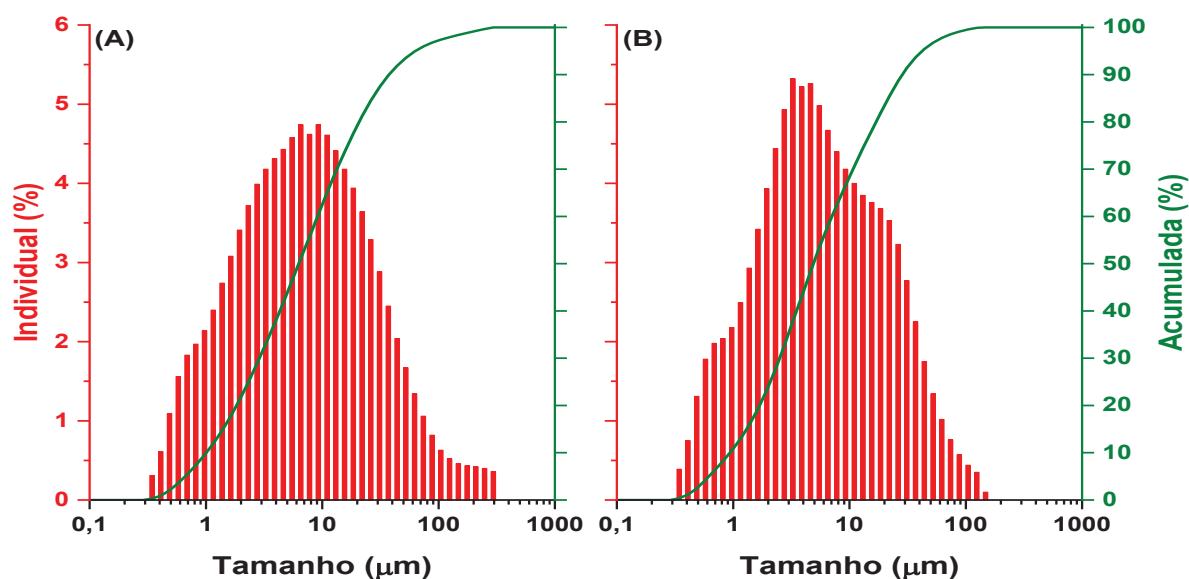
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS E CINZA DE BIOMASSA FLORESTAL

4.1.1 Análise Granulométrica

Para verificação da granulometria dos materiais usados no estudo, os dados obtidos na análise geraram os gráficos representados na FIGURA 6 e FIGURA 7, sendo das argilas e das cinzas, respectivamente. Em destaque os valores de referência D10, D50 e D90 (TABELA 3 e TABELA 4) onde os parâmetros D10 e D90 estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada entre 10% e 90% enquanto D50 está relacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula, estes parâmetros foram utilizados por LORENTE-AYZA *et al.* (2015).

Os decis D10, D50 e D90 são utilizados para verificar a homogeneidade dos materiais em estudo, quanto menor a variação nos valores obtidos, maior será a homogeneidade da amostra analisada.

FIGURA 6 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS ARGILAS



LEGENDA: Argila caulínica (A), Argila ilita (B).

Na FIGURA 6, estão representadas as distribuições granulométricas da argila caulínica (A) e argila ilita (B), ambas apresentaram comportamento unimodal (gaussiano). Observa-se os seguintes resultados na TABELA 3 e TABELA 4: D10 de 1,009 μm para a argila caulínica e 0,941 μm para a argila ilita, para D50 a argila ilita verifica-se o valor de 4,89 μm e argila caulínica valor de 6,28 μm , para D90 foi 28,36 μm na argila ilita e o valor de 37,45 μm na argila caulínica, resultados corroborados por PEIXOTO *et al.* (2006), SOUSA (2008), VICENZI e BERGMANN (2009), RAMOS *et al.* (2010).

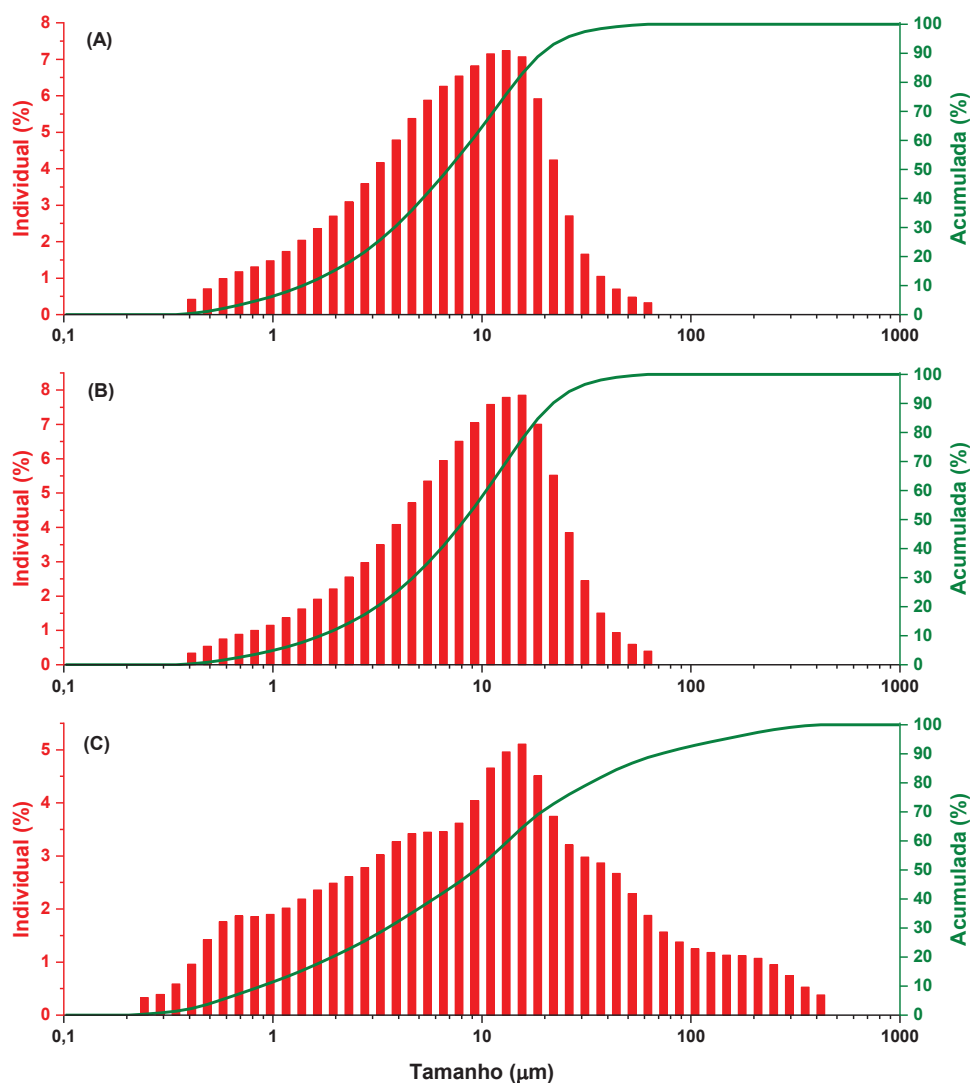
TABELA 3 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS ARGILAS

Amostra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Argila caulínica	1,009	6,28	37,45
Argila ilita	0,941	4,89	28,36

O tamanho médio de partículas para a argila ilita foi de 4,89 μm e da argila caulínica de 6,28 μm , confirmando a uniformidade no comportamento na distribuição em questão da granulometria adotada.

Para as cinzas, foram observados também os padrões D10, D50 e D90 para comparação, conforme a FIGURA 7 e TABELA 4.

FIGURA 7 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS CINZA DE BIOMASSA



LEGENDA: Cinzas I (A), Cinzas II (B), Cinzas III (C).

Os resultados da distribuição granulométrica das cinzas (cinza I (CI), cinza II (CII) e cinza III (CIII)) que estão na TABELA 4 apresentaram uma distribuição unimodal (gaussiana) e observa-se que a CIII teve valores com menores variações de tamanho no geral.

TABELA 4 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA PARA AS CINZA DE BIOMASSA

Amostra	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
CI	1,39	6,89	19,29
CII	1,96	8,29	21,81
CIII	0,88	9,32	71,71

Os valores D10 para a cinza I foi de 1,39 μm e de 1,694 μm para a cinza II, e na cinza III observa-se um valor próximo a 0,882 μm , sendo uma variação de aproximadamente 22%. Para D50, os valores foram de 6,89, 8,29 e 9,32 μm para as amostras CI, CII e CIII, respectivamente. Para D90 foram encontrados os valores: CI = 19,29 μm , CII = 21,81 μm e para CIII o valor de 71,71 μm , o que significa que a granulometria da CIII é menos homogênea.

Para obter melhor sinterização dos materiais empregados na pesquisa e consequentemente uma melhoria nas propriedades mecânicas do material cerâmico produzido, optou-se pela utilização de material argiloso com partículas de menor tamanho, o que vai de encontro com CARVALHO (2013).

4.1.2 Análise Química Imediata

Nesta análise foi realizada a determinação dos teores de materiais voláteis (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (CZ) das amostras de cinza de biomassa florestal e os valores médios encontrados estão na TABELA 5.

TABELA 5 – VALORES MÉDIOS DA ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA DAS CINZA DE BIOMASSA

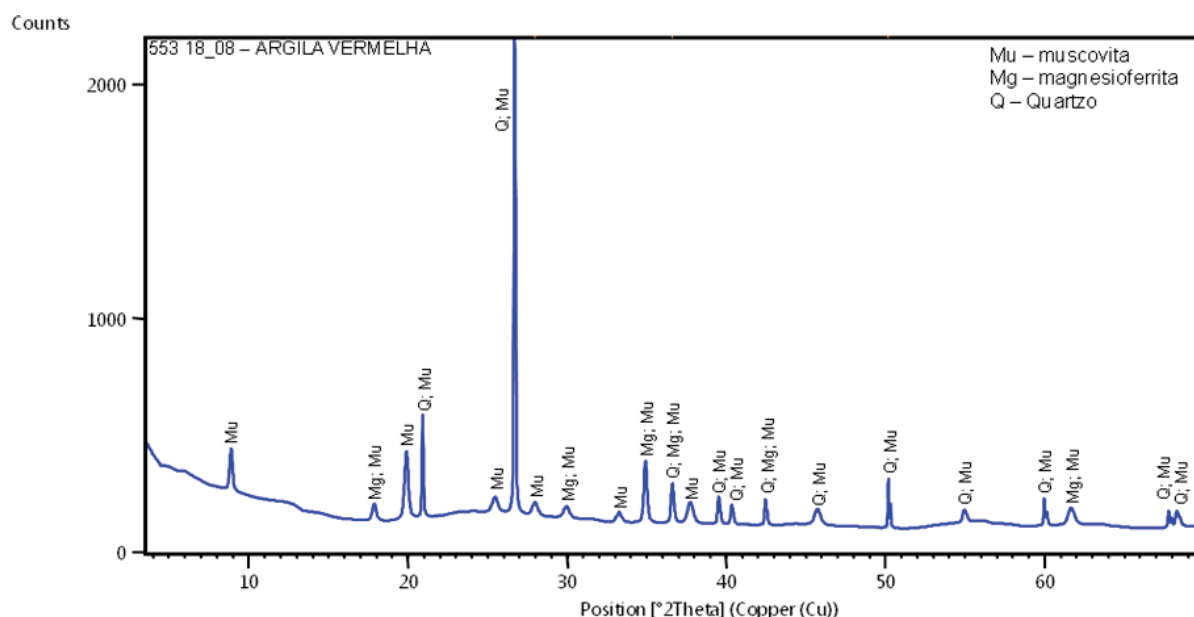
Amostra	Materiais Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)
CI	3,21 \pm 0,42	38,87 \pm 1,29	57,92 \pm 0,92
CII	2,80 \pm 0,40	43,76 \pm 0,94	53,45 \pm 1,19
CIII	2,44 \pm 0,28	8,36 \pm 0,20	89,20 \pm 0,14

Na TABELA 5 observa-se que o somatório dos teores de carbono fixo e materiais voláteis nas amostras CI (42,08%) e CII (46,55%) são muito maiores quando comparado os valores encontrados para a amostra CIII (10,80%), ou seja, existe uma quantidade maior de material orgânico na CI e CII do que na CIII, consequentemente ao se utilizar a mesma relação de cinza e argila numa composição, nas mesmas condições de queima, poderá ser obtido um material cerâmico com maior porosidade nas composições com CI e CII do que nos materiais produzidos com CIII. Então, constata-se que o processo de combustão da biomassa nas caldeiras que produziram as cinzas CI e CII foram menos eficientes do que na caldeira que gerou a cinza CIII.

4.1.3 Difractometria de raios-X (DRX)

A composição mineralógica da argila ilita correlaciona-se com a composição química determinada por FRX conforme a TABELA 8. Os principais minerais identificados foram: muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), magnesioferrita (Fe_2MgO_4) e o quartzo (SiO_2) que se observa na FIGURA 8.

FIGURA 8 – DIFRATOGRAMA DA ARGILA ILITA



Juntamente com os altos picos das redes cristalinas destes minerais, também é apresentado um alto fundo de raios X, o que significa elevado conteúdo de materiais amorfos, típico para materiais naturais, especialmente para materiais argilosos muito finos.

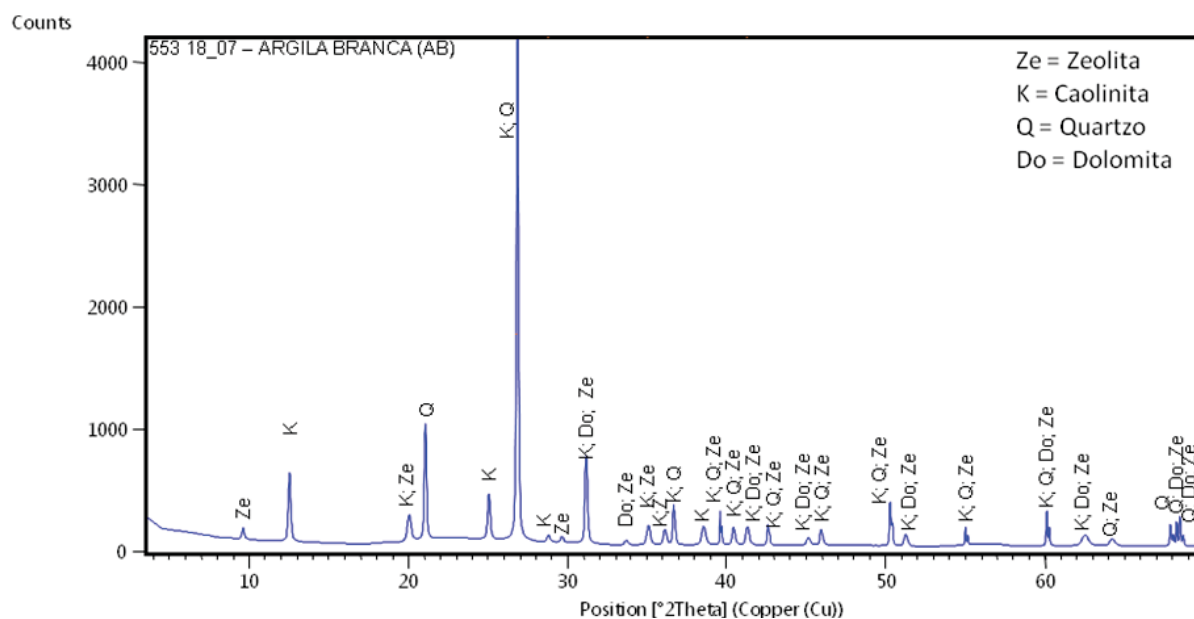
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA ARGILA ILITA

Código de referência	Minerais	Fórmula Química
98-008-3849	Quartzo	SiO_2
98-015-8446	Magnesioferrita	Fe_2MgO_4
98-016-1221	Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

O difratograma de raios X de argila caulínica (FIGURA 9) revela a seguinte composição mineralógica: caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), quartzo (SiO_2) e zeólita (SiO_2) com elevado teor de materiais amorfos. A intensidade de pico principal do difratograma está na posição em $2\theta = 26,80^\circ$ prevalece 4000

pulsos por segundo, o que representa o dobro de intensidade do mesmo pico de argila ilita (2000 pulsos por segundo). Isto acontece devido a coincidência de dois picos mais altos dos dois minerais principais da argila caulinítica - de caulinita e de quartzo. Esta coincidência está mascarando a altura de fundo (e por isso o teor) dos materiais amorfs da argila caulinítica utilizada nesta pesquisa.

FIGURA 9 – DIFRATOGRAMA DA ARGILA CAULINÍTICA



Mas com uma duplicação aproximada da altura do fundo de raios-X do difratograma da argila caulinítica, indica que a quantidade de material amorfo na argila ilita pode ser maior do que na argila caulinítica. Se esta suposição é levada em consideração, então, sendo as outras condições iguais, pode-se esperar uma reatividade físico-química muito maior na argila ilita do que na argila caulinítica.

Os principais minerais observados na argila caulínica, que são a caolinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), quartzo (SiO_2) e a zeólita (SiO_2) estão na TABELA 7.

TABELA 7 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA ARGILA CAULINÍTICA

Código de referência	Minerais	Fórmula Química
98-006-3315	Caulinita	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$
98-017-1513	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
98-009-3974	Quartzo	SiO_2
98-017-0492	Zeólita	SiO_2

Os resultados foram confirmados por SOUZA *et al.*, (2008) apontam que os óxidos de metais alcalino-terrosos (CaO e MgO) presentes na composição química da argila estão geralmente relacionados a carbonatos como calcita (CaCO_3) magnesita (MgCO_3) e dolomita (MgCaCO_3). Através da análise de difração de raios-X, foram gerados os difratogramas que estão representados na FIGURA 10, FIGURA 11 e FIGURA 12, referentes, respectivamente as cinzas CI, cinza CII e cinza CIII.

FIGURA 10 – DIFRATOGRAMA DA CINZA I

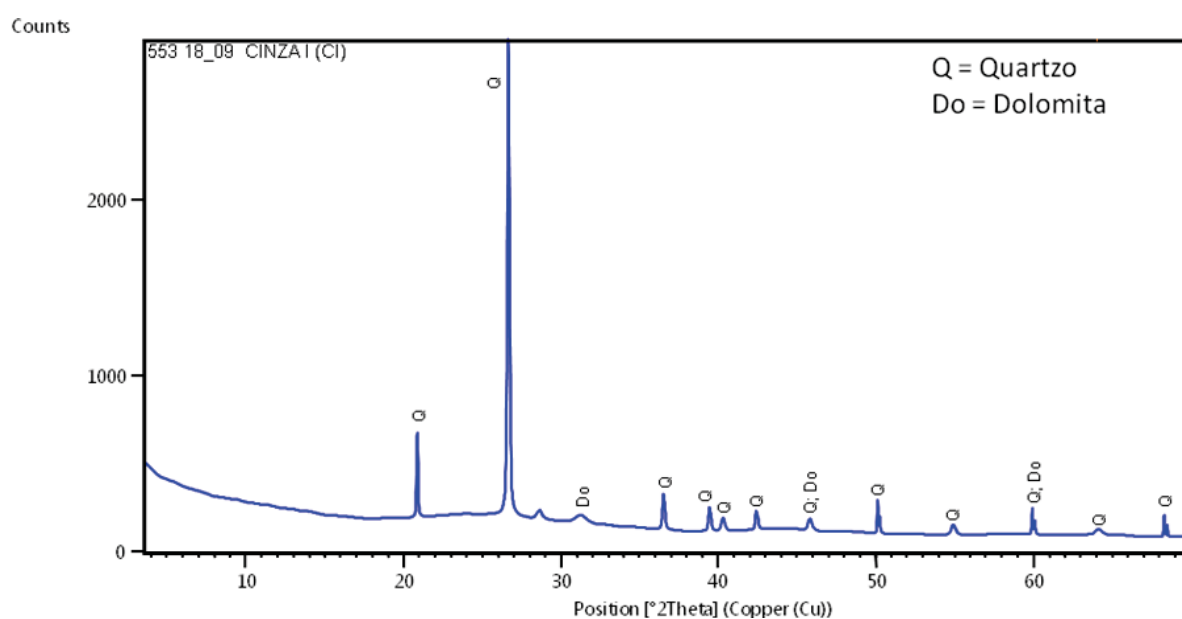
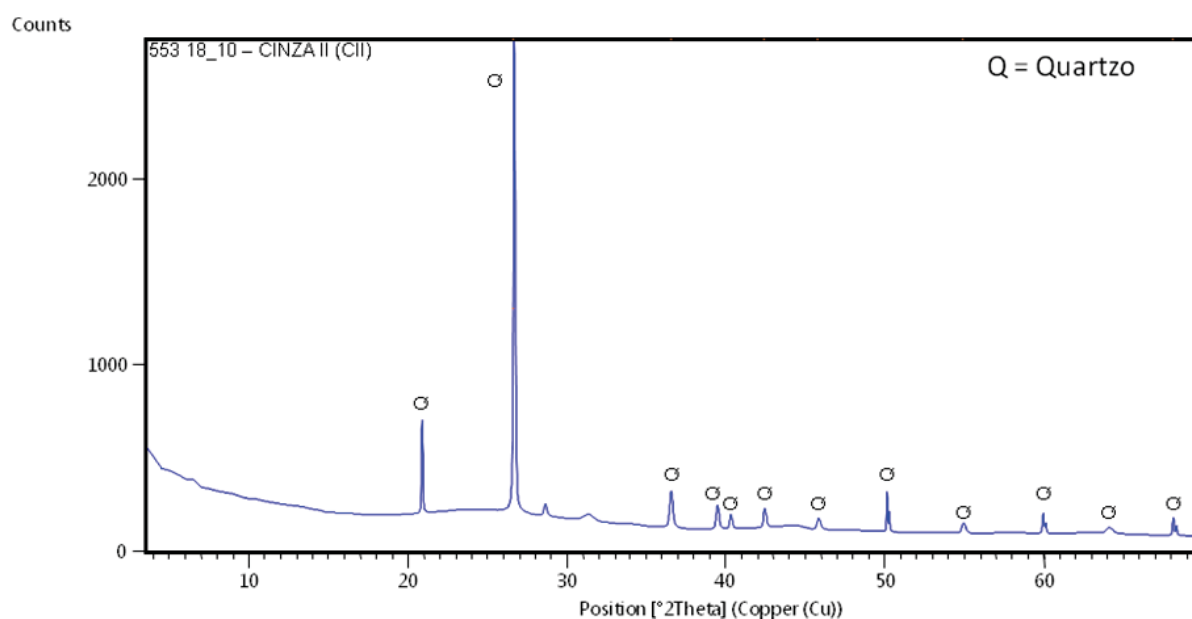
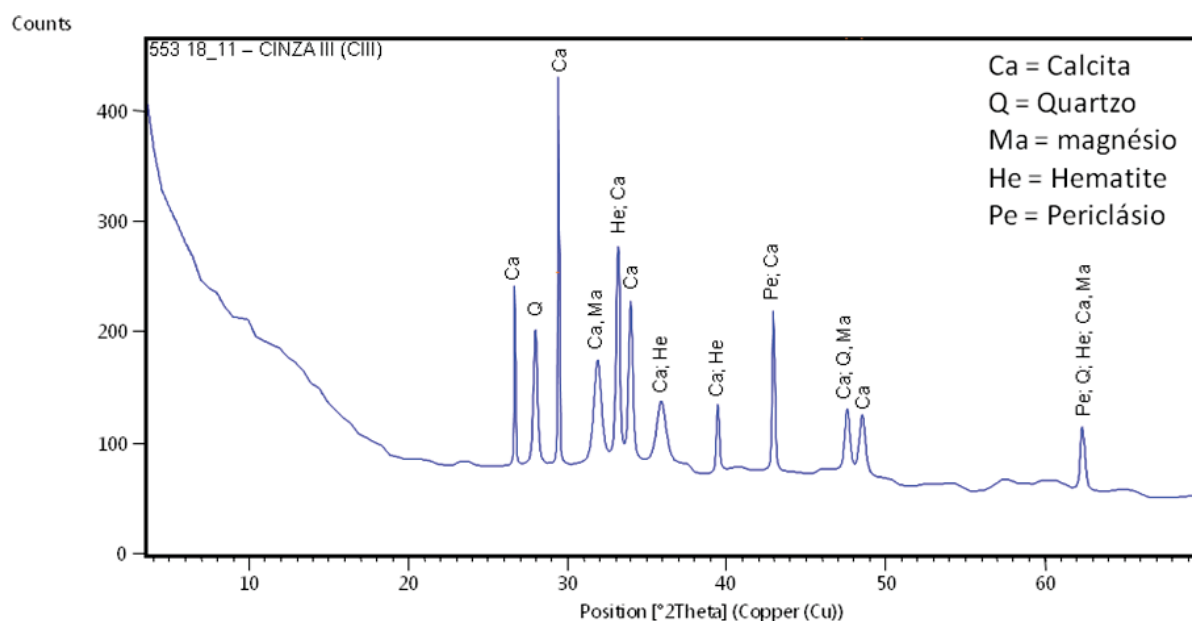


FIGURA 11 – DIFRATOGRAMA DA CINZA II



A comparação entre as curvas de DRX das cinzas CI, CII e CIII demonstra um grau razoavelmente alto de proximidade entre as amostras CI e CII. Em particular, eles possuem o mesmo nível de cristalização das amostras, determinado pelo tamanho da escala vertical (2000 pulsos por segundo). Além disso, eles têm a mesma quantidade da fase amorfa, determinada pela distância entre o nível de fundo e zero da escala de intensidade de pulso. A única diferença entre eles é a presença de uma quantidade mínima de dolomita nas cinzas CI (FIGURA 10), enquanto as cinzas CII (FIGURA 11) consiste apenas em quartzo SiO_2 .

FIGURA 12 – DIFRATOGRAMA DA CINZA III



Composição mineralógica da cinza CIII (FIGURA 12) difere acentuadamente da composição mineral das cinzas CI e CII. Seu principal mineral não é o quartzo (como nas cinzas CI e CII), mas a calcita CaCO_3 com um conteúdo muito baixo de quartzo SiO_2 , magnesita MgCO_3 , hematita Fe_2O_3 e periclásio MgO . O conteúdo da fase amorfa da cinza CIII é aproximadamente igual ao conteúdo da cinza CI e CII.

4.1.4 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na TABELA 8 são apresentados os principais elementos químicos existentes nas argilas, obtidos através da análise de fluorescência de raio-X (FRX). Devido a

sensibilidade do aparelho empregado para esta análise, aqui constam apenas os elementos que apresentaram valores acima de 0,1%.

TABELA 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ARGILOMINERAIS POR FRX

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	P. F. (%)
Argila caulinitica	53,5	23,3	3,9	2,6	1,4	1,1	0,7	-	13,38
Argila ilita	52,2	21,3	0,2	1,8	10,8	1,0	3,9	0,2	8,39

LEGENDA: P. F. = perda ao fogo.

Na composição química da argila caulinitica, os principais elementos encontrados foram, SiO₂, Al₂O₃ perfazendo um total de 76,8%, CaO e MgO perfazendo um total de 6,5% e em menor quantidade Fe₂O₃, TiO₂, K₂O. Valores corroborados por SOUZA *et al.*, (2008) onde afirmam que o teor de K₂O (0,7%) é relativamente baixo e típico de argilas cauliniticas.

Ao analisar a composição química da argila ilita, observa-se na TABELA 8 os mesmos elementos encontrados na argila caulinitica, sendo que SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ perfazem um total de 84,3% dos elementos encontrados, valores corroborados por (JUNIOR *et al.*, (2008), MOTTA *et al.*, (2004), como a argila ilita tem a cor devido a presença de Fe₂O₃ (VIEIRA *et al.*, 2004) era esperado que apresentasse um valor em destaque (10,8%). De acordo com SOUZA *et al.* (2008), a sílica (SiO₂), pode estar presente na forma livre, como quartzo, ou combinada com a alumina (Al₂O₃), para formar os aluminossilicatos.

Os resultados obtidos na determinação das composições químicas da cinza de biomassa são apresentados na TABELA 9.

TABELA 9 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS DE BIOMASSA POR FRX

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	MnO (%)	P.F. (%)
Cinza I	26,2	8,4	4,7	2,1	2,9	0,5	3,1	1,1	0,5	0,3	50,1
Cinza II	24,2	7,8	4,4	1,9	2,5	0,5	3,0	1,0	0,4	0,3	54,0
Cinza III	9,1	6,2	30	6,1	7,5	3,1	13,7	2,8	1,1	1,9	18,1

LEGENDA: P.F. = perda ao fogo.

Comparando os valores das análises para todos os elementos encontrados na TABELA 9, na cinza I e na cinza II, verifica-se que são praticamente os mesmos

valores, pois possuem pequenas variações nas porcentagens, comprovando que ambas as cinzas I e II foram coletadas na mesma indústria, apenas em períodos diferentes de trabalho.

Já os resultados da cinza III indicam que a concentração de elementos químicos mudou consideravelmente. Com exceção de SiO_2 e Al_2O_3 , a concentração dos outros elementos químicos é maior, o que pode ser explicado pelo fato de ser uma empresa que tomou algumas precauções na operação e alimentação da caldeira, pois quanto melhor for o processo de combustão, maior será a concentração de matérias inorgânico na cinza de fundo de caldeira.

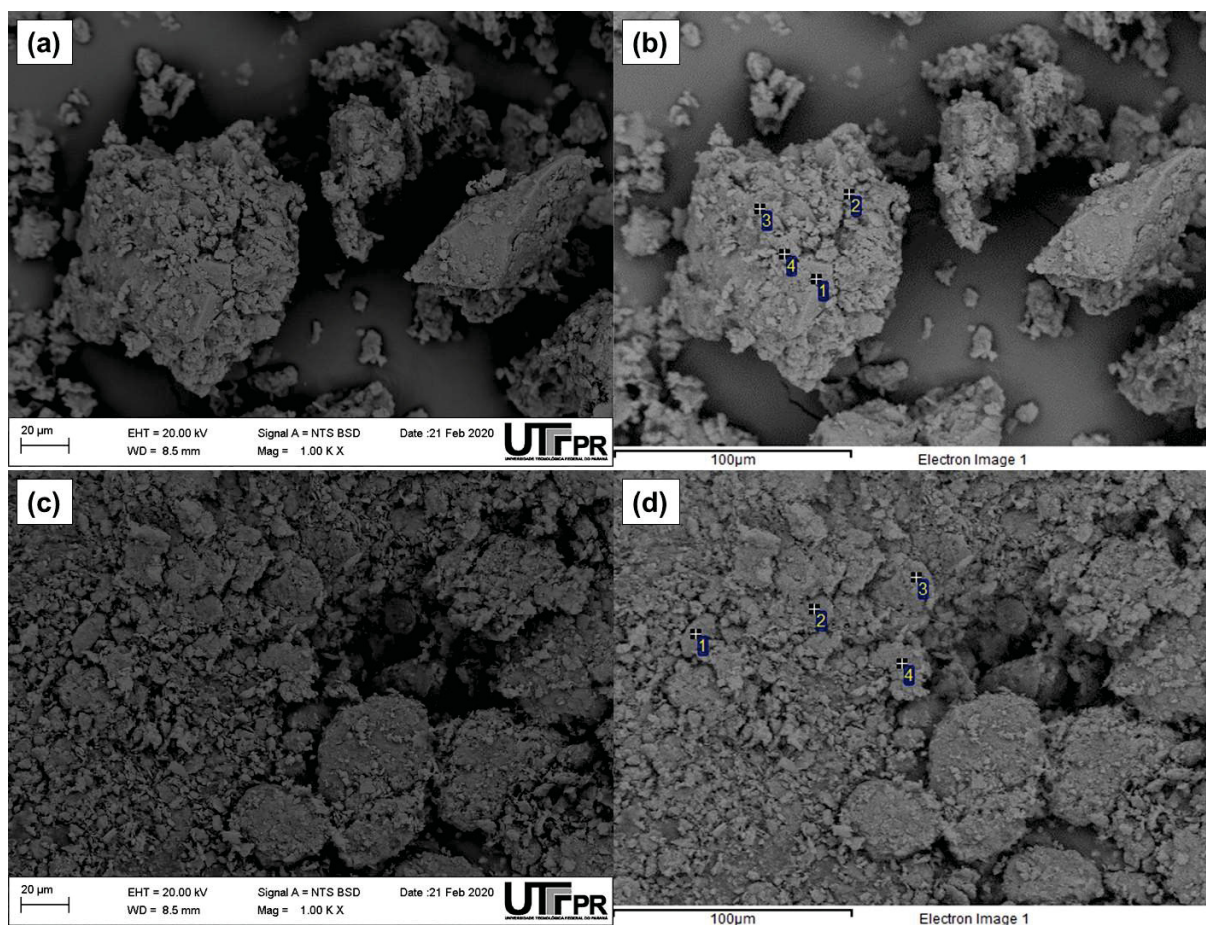
Quando compara-se as perdas de fogo entre as cinzas, verifica-se que a cinza III apresenta um valor muito menor em relação a cinza I e II, esse fato vem de acordo com a afirmação que a cinza III possui menor quantidade de carbono não queimado na sua composição, sendo corroborado pelos resultados obtidos na análise de AQL.

UDOEYO *et al.*, (2006) afirmam que as cinzas de resíduos de madeira têm essencialmente na sua composição: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 , TiO_2 e P_2O_5 o que vem corroborar a composição química das cinzas analisadas nesta pesquisa.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Caracterização Elementar por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

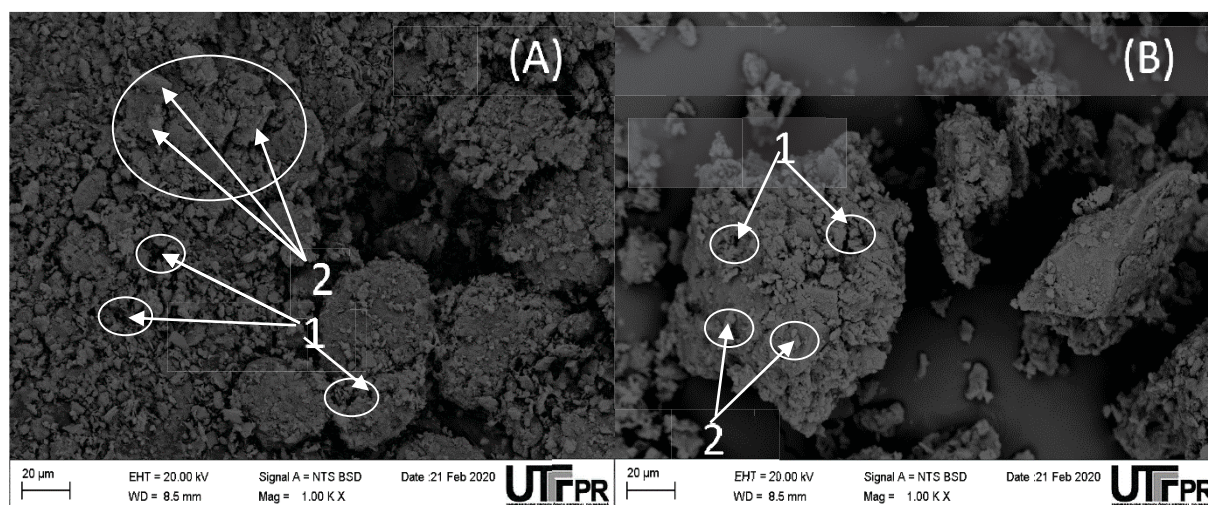
Para a caracterização morfológica das matérias-primas foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de onde gerou-se algumas micrografias sendo possível obter-se algumas informações que são importantes na caracterização de tais materiais.

FIGURA 13 – MICROGRAFIAS DAS ARGILAS PARA CARACTERIZAÇÃO POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)



LEGENDA: Micrografia da Argila caulínítica (a), Pontos de leitura de EDS da argila caulínítica (b), Micrografia da Argila ilita (c), Pontos de leitura de EDS da argila ilita (d).

FIGURA 14 – MICROGRAFIAS DAS ARGILAS PARA ANÁLISE MORFOLÓGICA



LEGENDA: micrografia da argila ilita (A); micrografia da argila caulínítica (B)

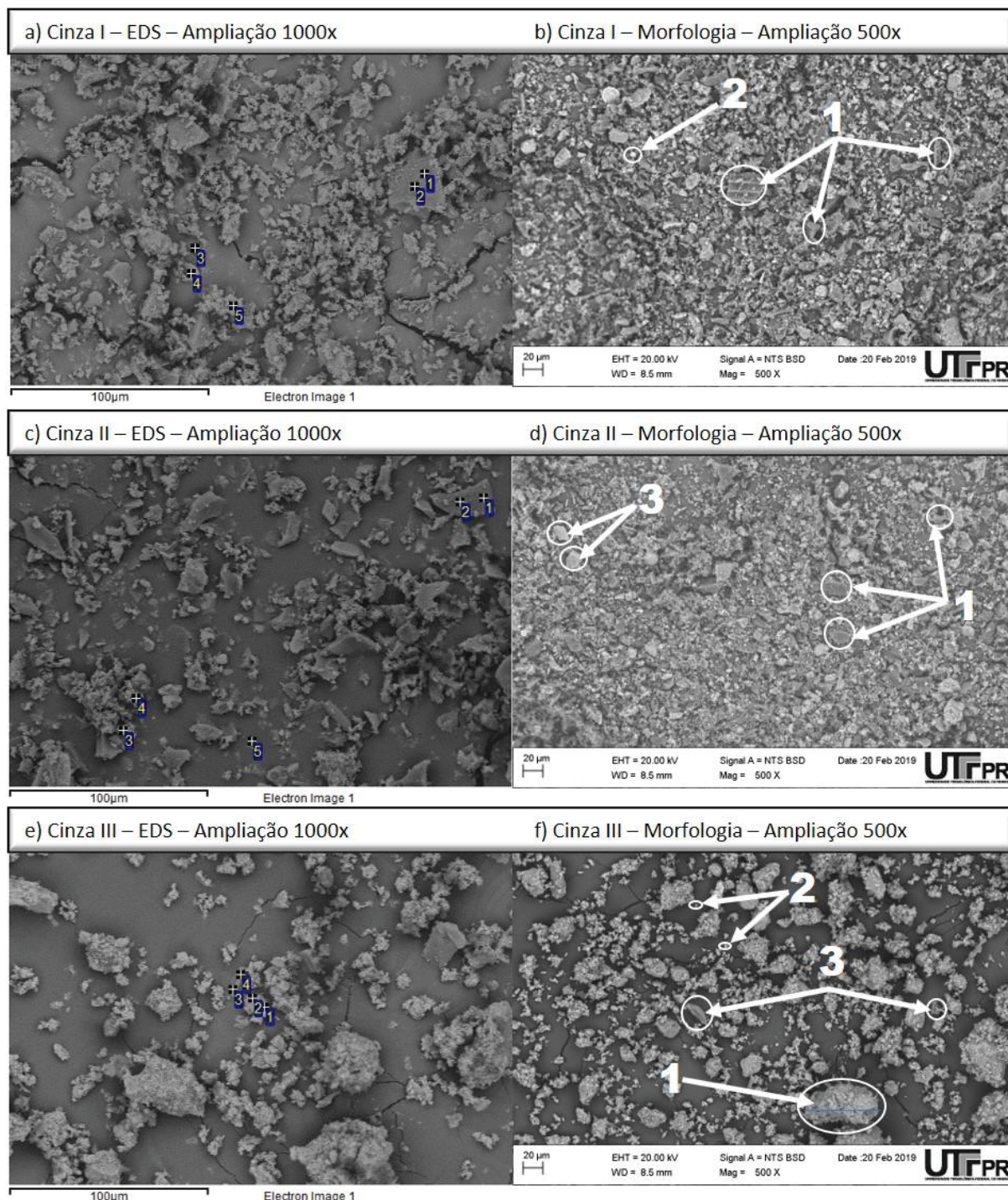
Nas micrografias das argilas (FIGURA 14) estão em destaque alguns pontos identificando estruturas. Os pontos 1 em ambas micrografias indicam a presença de poros, pois é de conhecimento que pontos negros em micrografias é a ausência de material, portanto, poros. Os poros variam em formas e tamanhos. Quanto às partículas verificadas na FIGURA 14 a), existem partículas em formas mais alongadas distribuídas em lamelas, conforme os pontos 2 destacados e a presença de partículas de várias formas e tamanhos. Na FIGURA 14 b) tem alguns pontos destacando a presença de pequenas partículas o que é distribuído praticamente por toda a micrografia, o que indica uma homogeneidade no tamanho das partículas.

TABELA 10 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ARGILOMINERAIS DETERMINADA POR EDS

Amostra	Ponto	C (%)	O (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)
Argila caulinítica	1	17,81	51,22	-	1,36	29,61	-	-	-	-
	2	-	57,88	1,22	13,68	24,94	0,46	0,66	0,43	0,72
	3	-	58,71	0,68	16,00	22,72	0,58	0,32	0,28	0,71
	4	-	60,48	0,43	15,00	21,77	0,74	0,37	0,36	0,85
Argila ilita	1	35,63	1,37	15,13	30,61	5,87	-	0,42	10,96	-
	2	54,80	1,19	11,43	25,69	2,83	-	0,33	3,74	-
	3	47,89	1,33	13,28	26,63	3,96	-	-	6,90	-
	4	55,82	1,31	11,62	23,05	3,61	-	0,35	4,24	-

Para a argila ilita verifica-se a presença de ferro (Fe) em maiores concentrações do que na argila caulinítica, e novamente a presença forte de oxigênio (O), alumínio (Al) e silício (Si), confirmando se tratar de um material argiloso pois através da análise de DRX, de onde observa-se a presença dos argilominerais tais como: muscovita e magnesioferrita.

FIGURA 15 – MICROGRAFIAS DAS CINZAS DE BIOMASSA PARA MORFOLOGIA (MEV) E CARACTERIZAÇÃO POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)



Nas micrografias da FIGURA 15, é notada a presença de carbono não queimado em b) e d) em relação a cinza III (f). Verifica-se na FIGURA 15 b) a existência de pedaços de biomassa (pontos 1) que não sofreu ruptura total da estrutura da madeira e observa-se algumas formas esféricas (pontos 2) o que pode ser formado com o movimento da biomassa que ocorre durante a combustão no

interior da câmara da caldeira. Tanto em b) e d) possuem uma grande variação nos formatos, desde esféricos (pontos 2), retangulares (pontos 3), alongadas e a grande maioria de partículas pequenas, mas nenhum pedaço de cinza apresenta tamanho superior a 40 μm , ou seja, são mais homogêneas quanto à distribuição dos formatos e tamanhos.

Na micrografia da FIGURA 15 f), observa-se a existência de uma grande variação em tamanhos e formas, desde partículas pequenas (menores que 5 μm), (pontos 2) até partículas com tamanho de aproximadamente 80 μm (pontos 1). Formatos alongados, esféricos, pontiagudos e outros formatos. Partículas estão bem separadas havendo vários espaços vazios, pois a parte escura desta micrografia faz parte do suporte onde é colocado o material a ser analisado. Outra diferença que se nota nesta micrografia é a ausência de carbono não queimado (pontos 3), reforçando a ideia que a caldeira está operando em excelentes condições de trabalho.

Através da técnica de espectrometria de energia dispersiva pontual, gerou dados que estão na TABELA 11 das micrografias representadas na FIGURA 15.

TABELA 11 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS DE BIOMASSA DETERMINADA POR EDS

Amostra	Ponto	C (%)	O (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Fe (%)	Cu (%)	Ti (%)	Mn (%)
Cinza I	1	-	67,22	-	13,16	12,47	7,14	-	-	-	-	-
	2	-	65,32	-	10,69	13,69	6,75	3,55	-	-	-	-
	3	-	53,07	2,30	12,57	14,69	4,40	6,41	6,55	-	-	-
	4	68,04	23,96	0,35	2,08	2,90	0,96	0,75	0,96	-	-	-
	5	55,69	35,42	0,22	0,92	6,10	0,60	0,70	0,37	-	-	-
Cinza II	1	-	73,20	-	13,24	-	10,72	2,85	-	-	-	-
	2	-	75,56	-	8,95	3,76	9,44	2,29	-	-	-	-
	3	59,23	24,67	0,21	1,34	11,96	1,04	0,51	0,70	0,34	-	-
	4	64,02	27,49	0,40	1,59	2,61	1,11	1,05	0,71	1,02	-	-
	5	-	64,28	-	0,54	34,06	0,25	0,26	-	0,61	-	-
Cinza III	1	-	48,79	3,82	5,01	6,12	13,74	14,45	5,22	-	1,55	1,30
	2	-	65,29	3,31	5,43	5,88	9,06	9,46	1,16	-	-	0,40
	3	66,29	29,95	0,36	0,45	0,29	1,48	0,90	0,29	-	-	-
	4	-	72,02	3,95	2,71	2,45	9,81	7,64	1,42	-	-	-

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram geradas as micrografias que estão representadas na FIGURA 15, das CI (a), CII (c) e CIII (e), destacando os pontos que foram analisados por EDS.

Os valores observados para os elementos químicos existentes na CI vêm corroborar com os resultados obtidos na TABELA 9. Nos pontos 4 e 5 da TABELA 11,

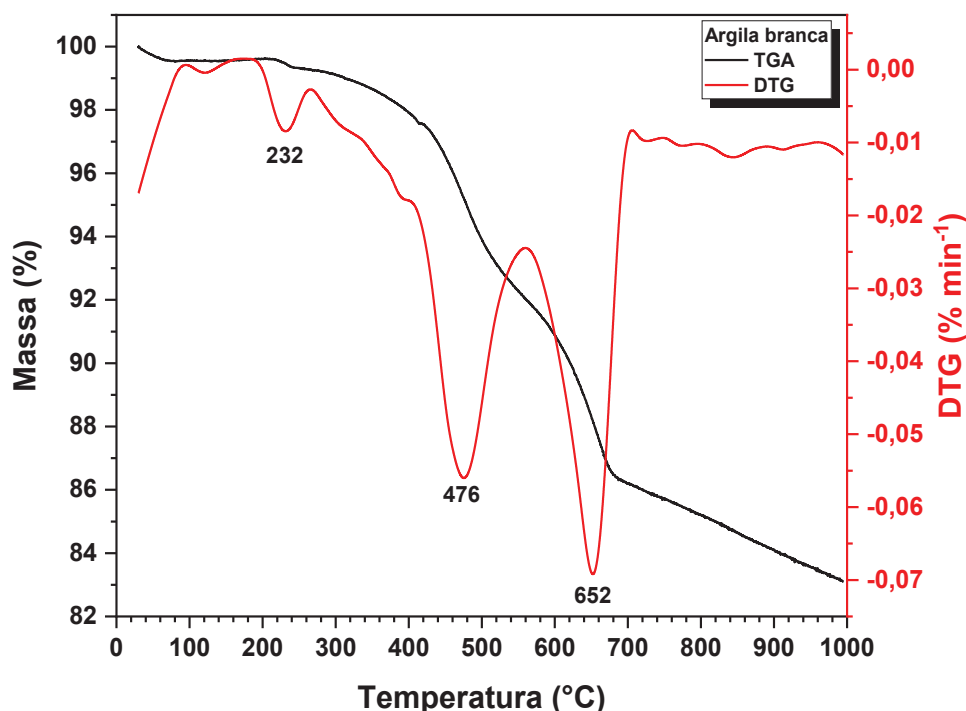
os valores elevados de carbono (C), na FIGURA 15 (a), estes pontos estão sobre pedaços de carbono não queimado, ou seja, pedaços de biomassa florestal que ainda pode ser consumido pelo calor, o que irá formar poros no produto cerâmico final. Em menores concentrações observa-se a presença de outros elementos, tais como manganês (Mn), titânio (Ti), fosforo (P) e enxofre (S).

A TABELA 11 foi gerada através da análise de EDS pontual nos pontos em destaque da FIGURA 15 (e), que é referente a CIII e observa-se que os elementos químicos apresentados estão de acordo com os encontrados na análise de FRX da TABELA 9.

4.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As pesquisas de características térmicas das argilas caulinítica e ilita, usadas como matérias-primas, foram realizadas usando análise termogravimétrica (TGA). O estudo de ambos os tipos de argila mostrou uma alta complexidade de suas composições químicas conforme TABELA 8 para a argila caulinítica (AB) e argila ilita (AV) e minerais (TABELA 6 e TABELA 7).

FIGURA 16 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA ARGILA CAULINÍTICA



Na interpretação dos resultados nas curvas de TGA da amostra da argila caulinitica que consistem basicamente em quatro minerais, foram ambíguos devido à sobreposição de eventos térmicos desses minerais, mascarando-os um ao outro na curva final. A proximidade dos eventos térmicos de três minerais contendo alumínio – caulinita, do carbonato de dolomita e silicatos, quartzo e zeólita da amostra da argila caulinitica, determinada por DRX, complicou a decifração. O descompasso de alguns picos de TGA pode ser explicado pelo conhecido polimorfismo de caulinita devido à alternância de camadas em suas estruturas cristalinas, de vários depósitos no mundo.

Os dois primeiros eventos térmicos entre 30 - 206 °C e 206 - 238 °C com extremo em 227 °C são muito pequenos com perda de massa 0,53 e 0,27% respectivamente podem ser explicados através de desidratação de águas livres de poros ou ligações fracas com as partículas sólidas. Essas pequenas quantidades de perda de massa nestas temperaturas são explicadas pela secagem preliminar de amostra de argila moída a 100 °C por 24 horas durante a preparação da amostra para análise térmica. Nesta secagem quase toda a água livre foi removida.

O terceiro e quarto eventos térmicos ocorreu nas faixa entre 238 – 413 °C e 413 – 554 °C tem início a degradação da rede cristalina da caulinita $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ devido à liberação de grupos OH a uma temperatura entre 400 – 550 °C. Nesta faixa

de temperaturas ocorre a descarbonização da dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) de forma amorfa, com a liberação de CO_2 . Os valores de perda de massa deles (1,77 e 3,78%) estão muito maior do que nos dois primeiros eventos térmicos por razão de alto teor de grupos OH em caulinita e CO_2 em dolomita amorfo (SANTOS *et al.*, 2016). A secagem preliminar de amostra em 100 °C não prejudica as estruturas do material cerâmico. Nas temperaturas entre 200 e 400 °C ocorre a liberação da água através dos canais tubulares da zeólita.

O quinto e sexto eventos térmicos na FIGURA 16 com temperaturas 554 – 703 °C com extremo de curva DTA em 663 °C e praticamente uma curva horizontal DTA entre 703 – 1000 °C com perdas de massa 5,95 e 3,12% significam as reações complexas de decomposição de estrutura cristalina de caulinita com transformação em forma com menos reatividade de metacaulinita, também observados por SANTOS *et al.*, (2016). KAKALI *et al.* (2001) observavam este efeito nas amostras de caulinita grega (Milos) em temperaturas próximas de 650 °C e para VIEIRA *et al.*, (2007), em 496 °C ocorreu perda de massa que está associada à eliminação de água de constituição da caulinita, formando a metacaulinita e que em 948 °C ocorre a decomposição da metacaulinita com formação de novas fases.

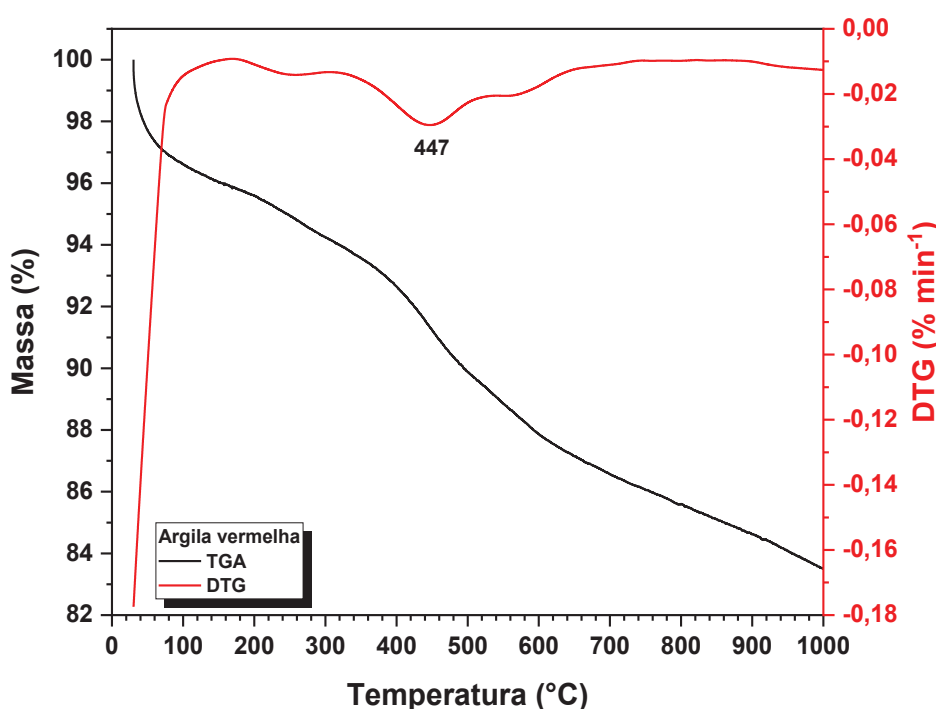
Mas DASGUPTA e TIWARI (2016) verificaram a transição de caulinita ao metacaulinita das amostras da Índia a uma temperatura de 600 °C. A desidratação ocorre devido ao colapso da rede cristalina resultando na formação de configurações altamente estáveis de átomos de Si^{+4} , Al^{+3} e O^{-2} . Na faixa de temperatura de 950 – 980 °C foram sintetizadas as formas primárias esféricas de mulita com espinélio como alumina gama e sílica amorfa. Estes processos de vitrificação de caulinita ocorrem na faixa entre 800 e 1100 °C com formação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e síntese de mulita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, (WATTANASIRIWECH *et al.*, 2017). Conclui-se que a atividade pozolânica da metacaulinita está fortemente relacionada à cristalinidade da caulinita original. Assim como ficou constado por VIEIRA *et al.* (2007) que em 1100 °C, mulita e α -alumina são detectadas e este tipo de mulita é proveniente da decomposição da metacaulinita.

Na mesma faixa de temperaturas tem-se o início dos processos de carbonização das estruturas cristalinas de dolomita, transição de quartzo no estado amorfo. Mas, na presença de uma composição química tão complexa (TABELA 7 e ~~TABELA 10~~ TABELA 10), o progresso de todas as reações térmicas listadas pode mudar significativamente ao longo da escala das temperaturas. Estes longos processos foram observados também durante as pesquisas de ALEKSEEV (2017).

As composições químicas (TABELA 8 e ~~TABELA 10~~ TABELA 10) e especialmente mineralógicas (TABELA 6) da argila ilita difere significativamente das composições de argila caulínica. Isso explica as diferenças significativas existentes nas reações térmicas da argila ilita.

Análises da composição mineralógica da argila ilita mostram que ela consiste de três minerais muito diferentes: muscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, magnesioferrita Fe_2MgO_4 e Quartzo SiO_2 .

FIGURA 17 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA ARGILA ILITA



Na curva da FIGURA 17 foram identificados 5 eventos térmicos pouco pronunciados nas faixas de temperaturas.

Os dois primeiros efeitos térmicos nas faixas de 30 – 125 °C e 125 – 339 °C com os valores de perda de massa 4,11 e 2,14% pertencem a reações de exclusão termoquímica de água livre adsorvida nos poros e água com ligações físicas fracas a partículas de argila SANTOS *et al.* (2016).

O terceiro e quarto efeitos ocorrem nas faixas de temperaturas de 339 – 518 °C e 518 – 663 °C com perda de massa 4,18 e 2,52% respectivamente, devido à grande quantidade de perda de água e à degradação química da estrutura de muscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ e do início de transição do quartzo no estado amorfo.

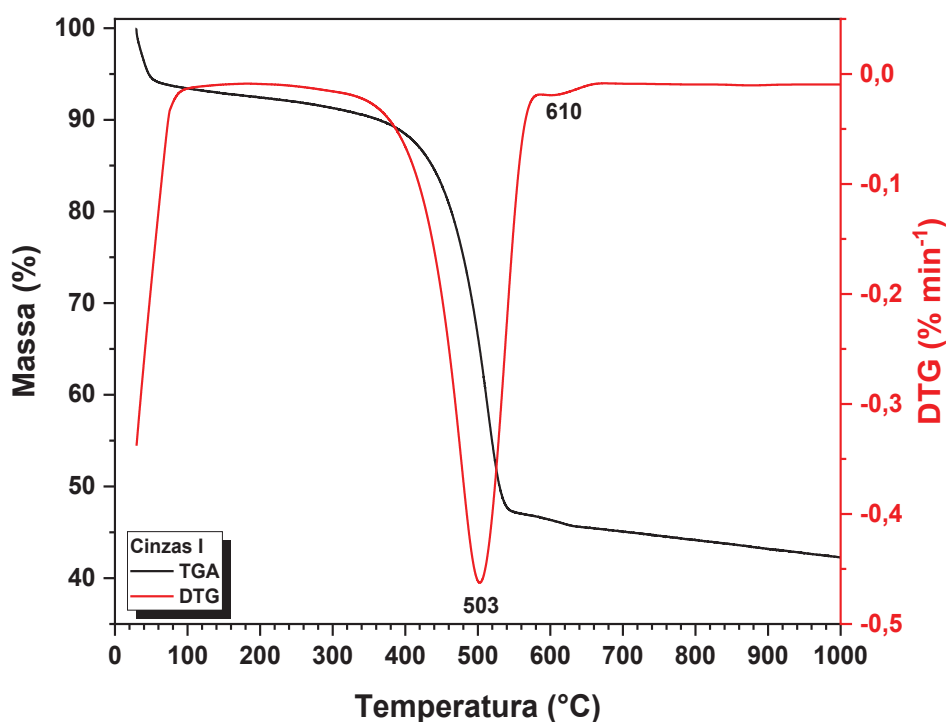
Barlow e Manning (2013) também chegaram à conclusão de que a perda de água de muscovita ocorre ao longo de uma faixa de temperatura prolongada, sem eventos discretos, resultando em perda de peso significativa. A decomposição térmica da muscovita é dominada pela presença inicial dos três tipos de folhas que compõem a estrutura de mica em camadas.

Acredita-se que o tamanho de partícula mais fino, a localização na matriz e o alto teor de potássio (K) com um ponto de fusão mais baixo da muscovita permitem servir como um excelente agente de fusão ao corpo das cerâmicas. A vitrificação da argila ilita natural através de mudanças de fase e microestruturais foi estudada por WATTANASIRIWECH *et al.* (2017), onde a argila foi aquecida de 800 a 1250 °C. A muscovita transformou-se em sericita abaixo de 800 °C e mulita em torno de 1100 °C, enquanto a formação de espinélio a partir de caulinita e a transformação de muscovita foi suprimida.

Comparação das curvas de TGA (FIGURA 16 e FIGURA 17) mostra que a argila ilita tem uma maior perda de peso total na calcinação até 1000 °C do que a argila caulinitica (17,45% contra 15,45%). Esta diferença na perda de massa é formada nos dois primeiros eventos térmicos 0,80% na argila caulinitica e 6,32% na argila ilita. Quando a temperatura atinge cerca de 520 – 550 °C, esta diferença é quase igual (6,32 - 6,34%) e ocorrendo o aumento da diferença novamente em 1000 °C.

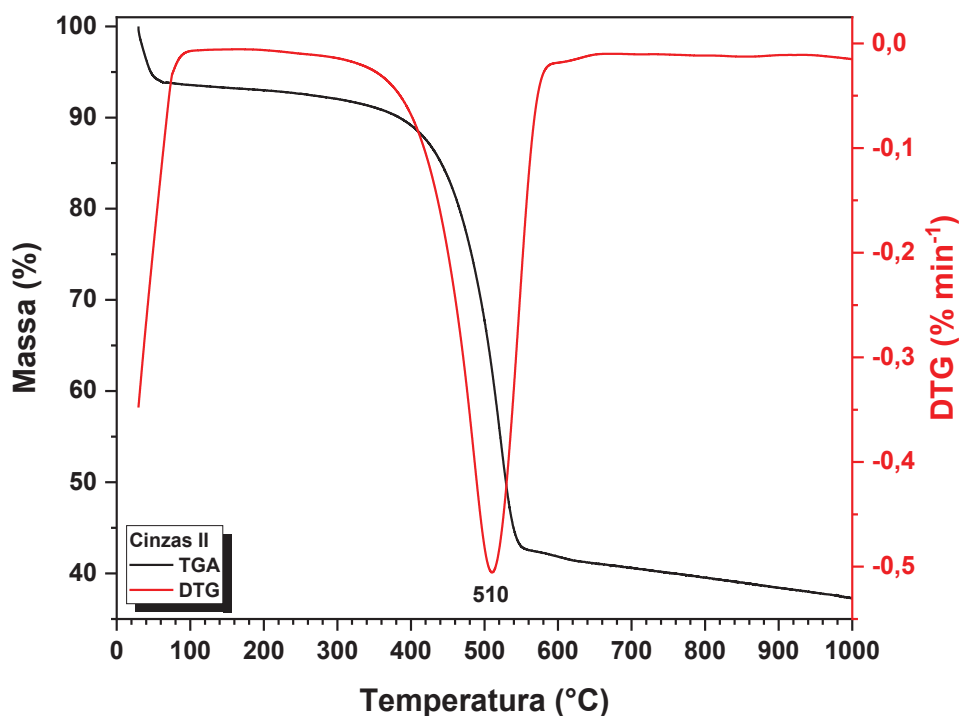
A comparação de curvas de TGA E DTG destas três cinzas (FIGURA 18, FIGURA 19 e FIGURA 20) demonstram valores semelhantes de perda de massa das cinzas no primeiro evento térmico da curva TGA, o que significa aproximadamente o mesmo teor de umidade nas cinzas.

FIGURA 18 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA CINZA I



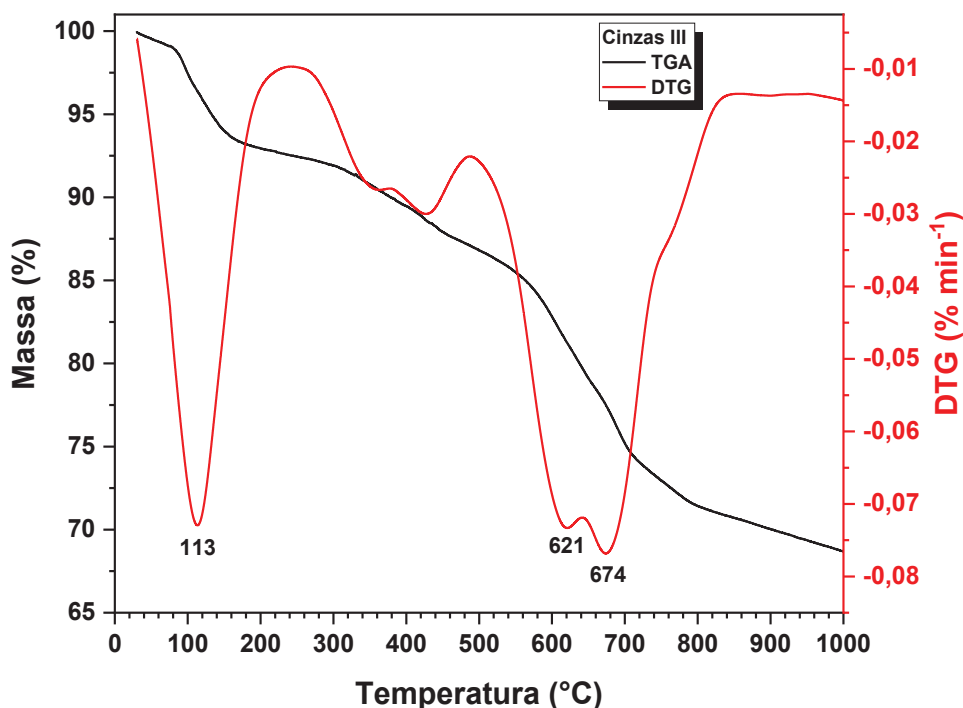
O segundo efeito ocorre nas temperaturas que variam entre 79 e 576 °C, tendo uma perda de massa 7,8 e 8,6 vezes maior (CI e CII) quando comparado estes valores ao encontrado na CIII, o que pode ser justificado devido a presença de uma quantidade considerável de material que não sofreu combustão durante o processo de queima, enquanto que na CIII o processo de combustão é melhor controlado.

FIGURA 19 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA CINZA II



Como na cinza III não temos uma quantidade grande de material incombusto, o mesmo não foi totalmente queimado durante o 2º evento térmico, continuando ainda uma perda de 15,77%, praticamente 10 vezes maior que as perdas das CI e CII, sendo que o 3º evento térmico para a cinza III dura até 828 °C e nas cinzas I e II terminam em 658 °C e 660 °C, respectivamente.

FIGURA 20 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA CINZA III



O 4º evento térmico para todas as cinzas comportam-se semelhantes, não ocorrendo grandes variações quando comparado a ocorrência do 2º e 3º eventos térmicos, o que justificaria que nestas temperaturas já não possuem materiais combustíveis.

Estes resultados nos indicam os corpos de prova produzidos devem ser queimados com uma velocidade de aquecimento bem lenta ($1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, pois devido à grande quantidade de material incombusto nas cinzas I e II, com certeza irá aparecer defeitos devido a geração de gases de combustão. Como é necessária uma padronização nas queimas de todos os materiais, todas foram realizadas com velocidade lenta.

4.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Para a produção dos materiais cerâmicos foram utilizados os materiais já descritos e conforme as composições relacionadas no planejamento composto central. Três tratamentos na argila ilita com cinza de biomassa, ou seja, argila ilita com a cinza I, argila ilita com cinza II e argila ilita com cinza III e outros três tratamentos de

maneira semelhante à argila caulínica. Cada tratamento possui 11 composições diferentes e foi realizado em sextuplicadas, ou seja, seis corpos de prova para cada tratamento, sendo assim 66 corpos de prova por tratamento.

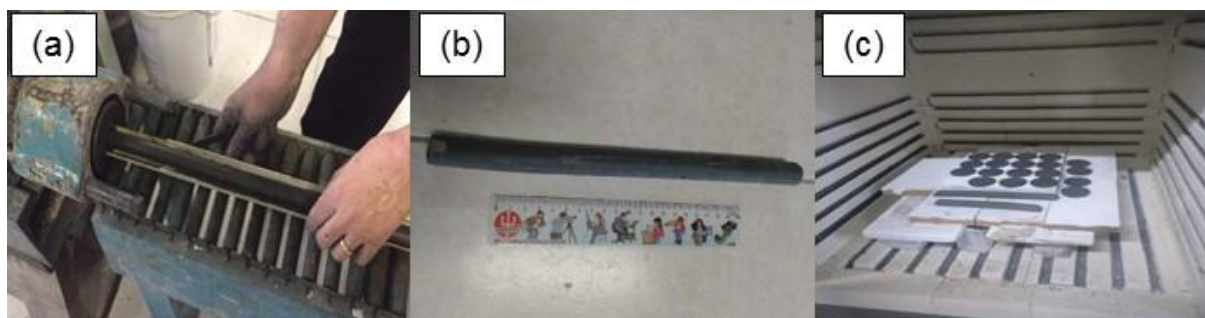
Foi realizada uma classificação granulométrica das cinzas para produzir corpos de prova por classe de tamanho, mas os corpos de prova obtidos com a parte mais grossa da cinza de biomassa não apresentaram resistência mecânica suficiente para manuseio e identificação. Por se tratar de uma pesquisa que deseja-se utilizar a cinza na totalidade, optou-se pela moagem da cinza de biomassa em moinho de bolas até que todo o material fosse passante em peneira de 0,250 mm. Observa-se na FIGURA 1 c a cinza antes da moagem e na FIGURA 1 d, a cinza após a moagem.

Após a identificação dos corpos de prova, os mesmos foram pesados e então levados à secagem em estufa na temperatura de 100 ± 5 °C por um período de 12 horas. Foram retirados após este tempo, e acondicionados nos fornos para a queima nas respectivas temperaturas, com resfriamento natural até a temperatura ambiente.

As queimas apresentaram algumas dificuldades, nas misturas propostas existe uma grande quantidade de material orgânico que libera gases durante o aquecimento, sendo observado o ponto crítico entre as temperaturas de 230 até 300 °C. Com isso a velocidade de queima usual de 5 °C min⁻¹ não pode ser utilizada, pois os materiais rompiam durante a queima, então foram feitos testes com 3 e 1 °C min⁻¹, sendo adotada esta última como padrão para todas as queimas.

Com os resultados obtidos desta etapa, foram selecionadas as composições que melhores resultados na resistência mecânica e porosidade, para a produção de material cerâmico através do processo de extrusão, no formato de tubos (FIGURA 21).

FIGURA 21 – PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICA NO FORMATO DE TUBO



NOTA: a) extrusão da massa com cinza de biomassa no formato de tubo; b) tubo de massa com cinza de biomassa seco; c) material com cinza de biomassa, no forno (tubos e discos)

Os resultados de extrusão foram satisfatórios, mas após a queima dos mesmos, o material cerâmico produzido com a argila ilita notou-se a formação de um defeito conhecido por ‘coração negro’ em cerâmicas (FIGURA 22 b), isso ocorre devido à falta de permanência na temperatura de queima. Conforme a metodologia o tempo de permanência é de 30 minutos, no patamar de queima, logo, não foi possível a utilização destes materiais para continuar o estudo.

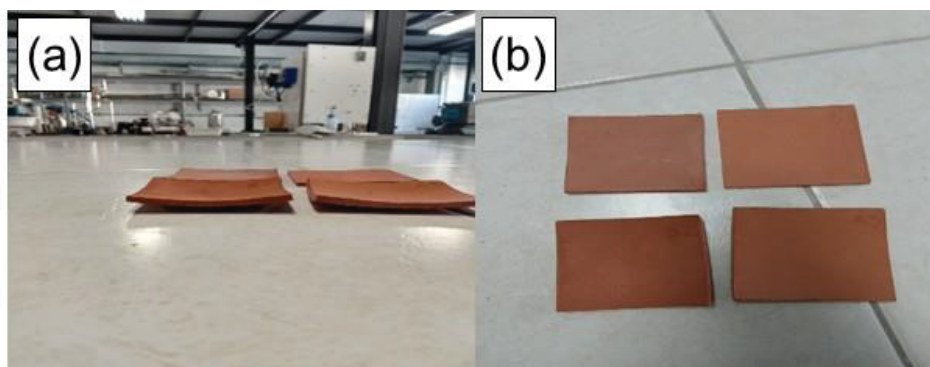
FIGURA 22 – MEMBRANAS CERÂMICAS EM FORMATO DE TUBO



NOTA: a) membrana cerâmica ilita após queima; b) membrana cerâmica ilita com o defeito “coração negro”; c) ensaio de microfiltração com a membrana cerâmica branca

Mudando para materiais cerâmicos na forma quadrada ($8 \times 8 \text{ cm}^2$), as placas foram produzidas, sem apresentar defeitos na prensagem, mas durante o processo de queima, novos defeitos apareceram, tais como empenamento nos vértices das placas (FIGURA 23), ocorrendo a impossibilidade de utilização das mesmas,

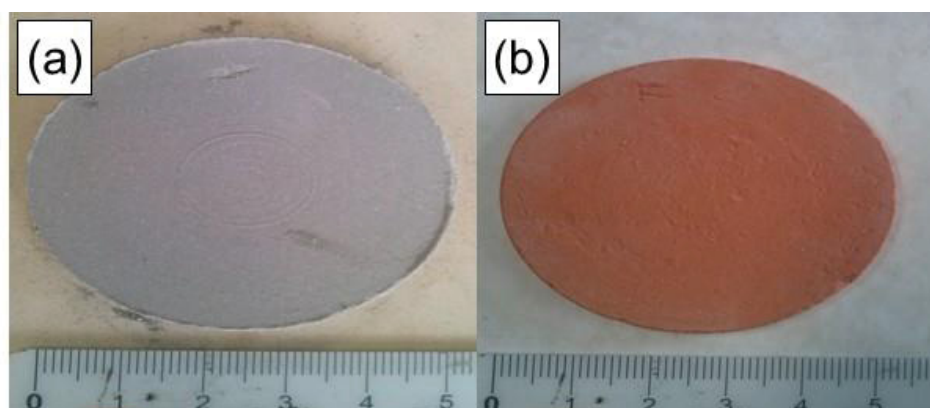
FIGURA 23 – MEMBRANAS CERÂMICAS EM FORMATO QUADRADO



NOTA: a) membranas cerâmicas queimadas apresentando os defeitos de empenamento; b) membranas cerâmicas queimadas apresentando os defeitos de tortuosidade

O estudo que busca comparar entre os materiais produzidos com argila Ilita e argila caulínica, optou-se por outro formato para as placas cerâmicas, a de formato circular (FIGURA 24).

FIGURA 24 – MEMBRANAS CERÂMICAS EM FORMATO DE DISCOS



NOTA: a) membrana cerâmica caulínica (antes da queima); b) membrana cerâmica ilita (após queima).

Novamente, após o preparo das composições, prensagem das placas, identificação, secagem e novas queimas, os materiais cerâmicos produzidos por todas as composições apresentaram boas características e então foram realizados os estudos estatísticos, caracterização físico química e mecânica dos materiais e então foram realizados ensaios preliminares para verificar a funcionalidade das membranas cerâmicas produzidas.

4.2.1 Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais Cerâmicos

Foram realizadas análises para a determinação dos valores de Absorção de água (AA), Porosidade aparente (PA), Densidade aparente (DA), Retração linear (RL) e Resistência à flexão (RF), a partir das equações 3, 4, 5, 6 e 7.

Através dos resultados da Retração linear pode-se dimensionar equipamentos para que todos os materiais produzidos nas mesmas condições não apresentem variações nas dimensões nos produtos finais.

A absorção de água do material cerâmico queimado é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a capacidade de fusão do material. A absorção da água é definida como o ganho em massa, expresso em porcentagem, que a peça apresenta quando introduzidas em água em ebulição durante um período de tempo determinado (CASAGRANDE, 2002).

A absorção de água terá resultados menores com o aumento de temperatura, o mesmo comportamento é observado na porosidade aparente, pois ambas propriedades estão intrinsicamente ligadas (SANTOS *et al.*, 2017).

Quanto maior a quantidade de material orgânico incorporado em materiais cerâmicos queimados na mesma temperatura, maior será a quantidade de poros, pois a matéria orgânica, após a queima é eliminada na forma de gases de combustão, consequentemente maiores serão os valores obtidos para a porosidade aparente; absorção de água e menores valores para as propriedades de retração linear, densidade aparente e resistência mecânica.

Quando ocorre o aumento de temperatura, o material cerâmico apresenta as seguintes variações nas propriedades físico-mecânicas (SANTOS, 1989), (GONÇALVES, 2007), (SANTOS *et al.*, 2017): a densidade aparente aumenta até uma determinada temperatura e tende a diminuir com o aumento da temperatura, o mesmo comportamento ocorre para a propriedade de retração linear. Com o aumento da temperatura de queima ocorre o aumento da densidade aparente, devido à redução dos poros ocasionada pela vitrificação dos materiais que ocupam os poros.

A retração linear de queima depende fundamentalmente da densidade aparente da peça prensada, da composição da massa e das condições de queima (MELCHIADES *et al.*, 2001).

Quanto a resistência mecânica dos materiais cerâmicos, aumenta com o aumento de temperatura, até alcançar a temperatura de fusão do material, então

ocorre uma diminuição da resistência mecânica com o aumento da temperatura. (GONÇALVES, 2007), (SANTOS, 1989).

Com a incorporação de resíduos nos materiais cerâmicos, há a ocorrência de algumas características diferenciadas dos corpos de prova produzidos com matéria prima tradicional (sem resíduos); a adição de agentes formadores de poros tende a reduzir acentuadamente a resistência mecânica em todas as temperaturas de queima, devido principalmente ao aumento da porosidade (AMBRÓSIO *et al.*, 2004).

Outro fator para se levar em consideração é a queima dos materiais cerâmicos, pois não implica simplesmente em levá-los a uma determinada temperatura, deve-se considerar as velocidades de aquecimento, de resfriamento e o tempo de permanência à temperatura máxima, pois um elevado gradiente térmico no produto pode ocasionar trincas e deve ser evitado (FERNANDES, 2002).

Com os dados coletados, ao utilizá-los nas equações: (3) para absorção de água, (4) para porosidade aparente, (5) para densidade aparente, (6) para a retração linear e a equação (7) para resistência mecânica, foram gerados os resultados que estão nas tabelas 12, 15, 18 para as propriedades dos materiais cerâmicos produzidos com argila ilita e cinzas I, II e III, respectivamente. E os resultados obtidos para as propriedades dos materiais cerâmicos produzidos com argila caulínica e cinzas I, II e III estão nas tabelas 21, 24 e 27 respectivamente.

Com base nas referências supracitadas para as propriedades físico mecânicas em materiais cerâmicos, foram realizadas as interpretações das tabelas de propriedades físico-mecânicas dos materiais cerâmicos produzidos.

TABELA 12 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS

Ensaio	Temperatura (°C)	Cinza (%)	Retração linear (%)	Absorção de água (%)	Densidade aparente (g cm ⁻³)	Porosidade aparente (%)	Resistência mecânica (MPa)
1	900	10	2,33 e	20,06 e	1,66 c	32,12 f	10,35 c
2	900	30	2,31 e	33,43 a	1,39 g	53,41 a	2,10 e
3	1000	10	7,72 a	10,92 g	1,92 a	17,53 i	19,20 a
4	1000	30	7,08 b	23,76 d	1,50 de	38,10 d	4,27 de
5	893	20	1,97 e	26,47 c	1,48 ef	42,60 c	4,24 de
6	1007	20	7,17 ab	16,70 f	1,70 c	26,91 g	9,29 c
7	950	8,53	4,86 cd	15,27 f	1,78 b	24,32 h	15,15 b
8	950	31,47	5,08 c	28,74 b	1,42 fg	46,20 b	2,67 e
9	950	20	4,47 d	22,22 d	1,57 d	35,35 e	5,88 d
10	950	20	4,42 d	23,09 d	1,56 d	36,17 de	5,97 d
11	950	20	4,39 d	22,26 d	1,57 d	35,44 e	5,77 d

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significantes, ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Na TABELA 12, na propriedade de Retração Linear, os valores de maior retração linear encontram-se nos tratamentos 3 e 6, que não apresentam diferenças significantes, nas maiores temperaturas e os de menores valores nos tratamentos 5 e 2 que não apresentam diferenças significantes e foram obtidos nas menores temperaturas, em ambos os casos o teor de cinza não influencia.

Na propriedade de Densidade Aparente constata-se que: os valores de maiores médias estão nos tratamentos 3 e 7 que apresentam diferenças significantes e que foram realizados nas maiores temperaturas com os menores teores de cinza nas composições (10 e 8,53%). Os menores valores estão nas médias dos tratamentos 2 e 8 que não apresentam diferenças significantes e possuem os maiores teores de cinza na composição (30 e 31,47%), respectivamente.

As médias dos tratamentos para Absorção de Água da TABELA 12 apresentam o seguinte comportamento: os maiores valores das médias na propriedade Absorção de Água estão nos tratamentos 2 e 8 que apresentam diferenças significativas, os quais tem os maiores valores de teor de cinza na composição. Os menores valores das médias estão nos tratamentos 3 e 7 que apresentam diferenças significantes e foram obtidos com os menores teores de cinza nas maiores temperaturas.

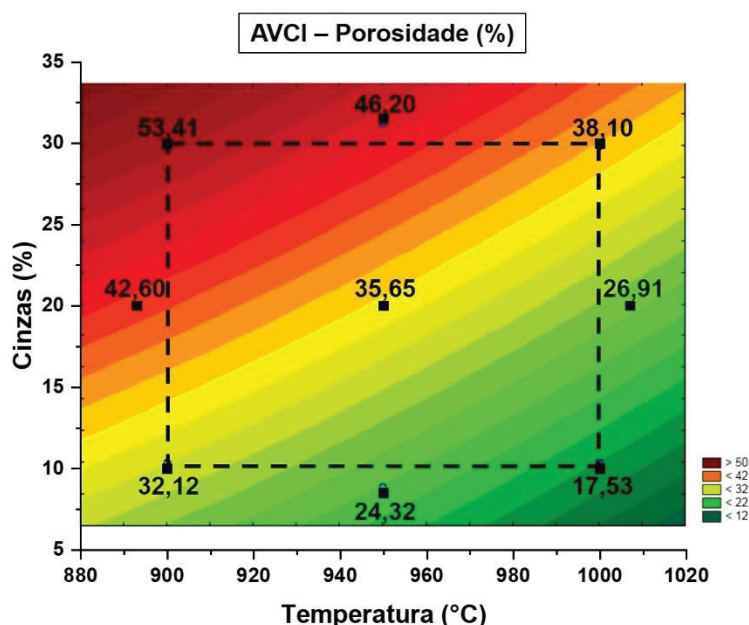
Para a propriedade Porosidade Aparente da TABELA 12, as médias apresentam o seguinte comportamento: os maiores valores estão nos tratamentos 2 e 8 que possuem diferenças significantes, e os menores valores das médias estão nos tratamentos 3 e 7 que apresentam diferenças significantes.

As propriedades de absorção de água e porosidade aparente estão intrinsicamente ligadas, pois quanto maior é a porosidade de um material cerâmico, maior será a absorção de água. Os resultados médios obtidos na TABELA 12 vem corroborar com esta afirmação, pois os maiores índices de absorção de água estão relacionados com os maiores índices obtidos em porosidade aparente, da mesma maneira ocorrendo para os menores resultados.

O comportamento dos resultados médios da resistência mecânica do material cerâmico da TABELA 12, foi o seguinte: os maiores valores das médias estão nos tratamentos 3 e 7 que possuem diferenças significantes e foram obtidos nas maiores temperaturas com os menores teores de cinza. Os menores valores das médias estão nos tratamentos 2 e 8 que não apresentam diferenças significativas e foram obtidos com os maiores teores de cinza de biomassa nas menores temperaturas.

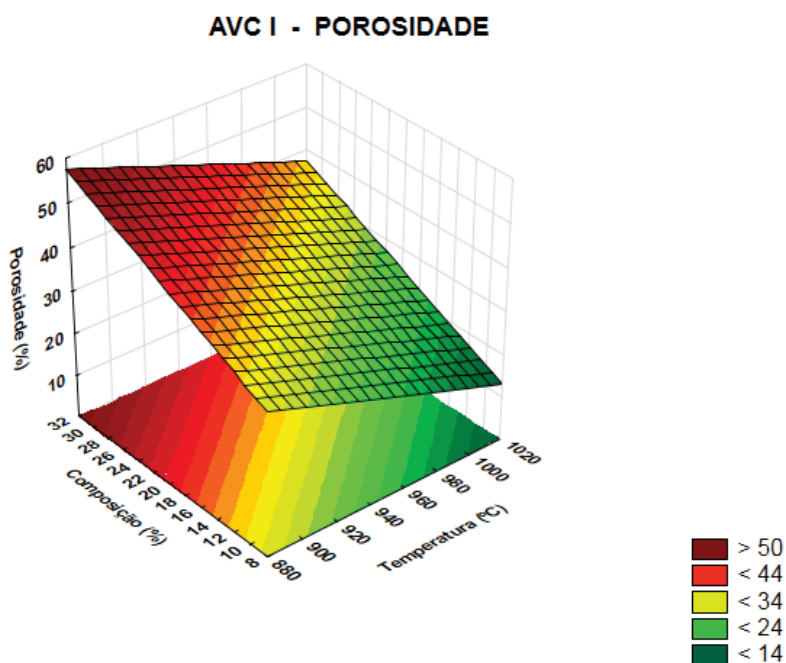
Para uma melhor visualização dos resultados de interesse, foi gerado a FIGURA 25 com os dados de porosidade aparente da TABELA 12.

FIGURA 25 - RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA I – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE



Na FIGURA 25, observa-se que ocorre uma tendência do aumento da porosidade aparente conforme aumenta-se o teor de cinza de biomassa na composição e também com a diminuição da temperatura.

FIGURA 26 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E DE TEMPERATURA



Para a FIGURA 26 que representa a porosidade obtida aplicando-se teores entre 8,53 e 31,47% de cinza de biomassa I nas temperaturas que variam entre 893 °C e 1007 °C, verifica-se que a porosidade aumenta numa temperatura quando se aumenta o teor de cinza de biomassa I na composição. Quando mantemos constante o teor de cinza de biomassa I, a porosidade diminui com o aumento de temperatura.

Foi aplicado análise de ANOVA nos dados de porosidade aparente, em porcentagem, da TABELA 12 verifica-se que não houve falta de ajuste (TABELA 13), com isso foi proposto um modelo representativo para esta propriedade ([Para Equação 8](#)).

TABELA 13 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DO MODELO QUADRÁTICO AOS DADOS DE POROSIDADE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS

Fonte de variação	ANOVA; Var.: Porosidade (%); R ² =0,99657; Adj:0,99571 (AVCI)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	345,937	1	345,9371	1710,189	0,000584
Temperatura (°C) (Q)	0,553	1	0,5533	2,735	0,239985
(2) Cinzas (%) (L)	675,683	1	675,6834	3340,337	0,000299
Cinzas (%) (Q)	0,000	1	0,0004	0,002	0,967303
1L por 2L	0,130	1	0,1296	0,641	0,507429
Falta de ajuste	2,427	3	0,8090	4,000	0,206460
Erro puro	0,405	2	0,2023		
Erro total	1025,135	10			

Para estimar valores de porosidade aparente para a composição argila ilita com cinza de biomassa, foi proposto o modelo na Equação 8 .

$$P = 35,29 - 7,22T + 10,09C \quad (7)(8)$$

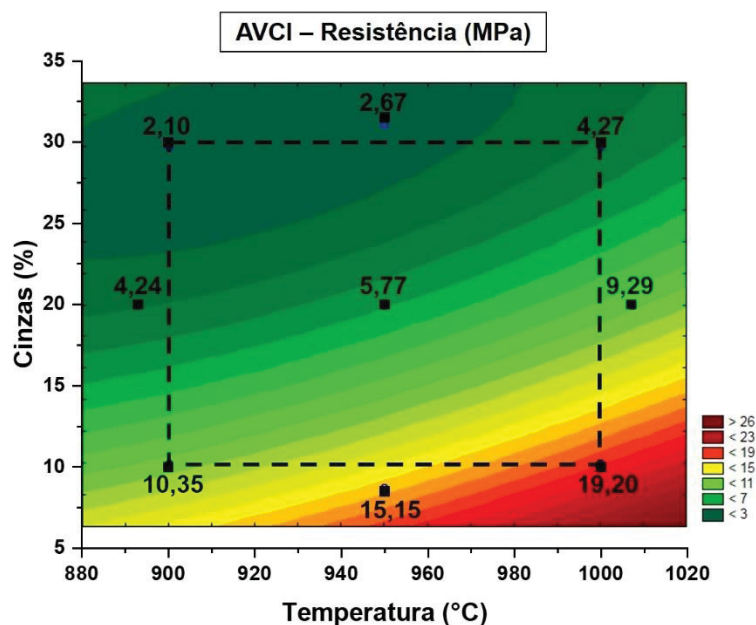
Em que P = porosidade aparente em porcentagem

T = temperatura codificada pelo PCC

C = teor de cinza codificada pelo PCC

Devido à falta de ajuste nas respostas da ANOVA realizadas nos dados na resistência mecânica, houve a necessidade da transformação dos dados da TABELA 12 para um modelo logarítmico, com o qual não apresentou a falta de ajuste e com coeficiente de determinação de 99,7% (R²). Com os dados transformados, obteve-se a FIGURA 27.

FIGURA 27 – RESULTADOS TRANSFORMADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA I – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE



Da FIGURA 27 verifica-se uma tendência de aumento da resistência com o aumento da temperatura e com a redução do teor de cinza de biomassa I na composição.

TABELA 14 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DO MODELO LOGARITMICO AOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS

Fonte de variação	ANOVA; Var.: Res. mecânica (ln); $R^2=0,99971$; Adj:0,99941 (AVCI)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	0,748097	1	0,748097	2567,15	0,000389
Temperatura (°C) (Q)	0,007301	1	0,007301	25,05	0,037672
(2) Cinzas (%) (L)	3,906126	1	3,906126	13404,17	0,000075
Cinzas (%) (Q)	0,010866	1	0,010866	37,29	0,025786
1L por 2L	0,002105	1	0,002105	7,22	0,115052
Falta de ajuste	0,000787	3	0,000262	0,90	0,564516
Erro puro	0,000583	2	0,000291		
Erro total	4,675865	10			

Da TABELA 14, verifica-se que as variáveis que influenciam na resistência mecânica são: a temperatura, a temperatura ao quadrado, o teor de cinza e o teor de

cinza ao quadrado e que não apresentou falta de ajuste, com coeficiente de determinação de 99,9% (R^2).

Para estimar valores de resistência mecânica para a composição composta por argila ilita e cinza de biomassa, foi proposto o modelo na Equação 9.

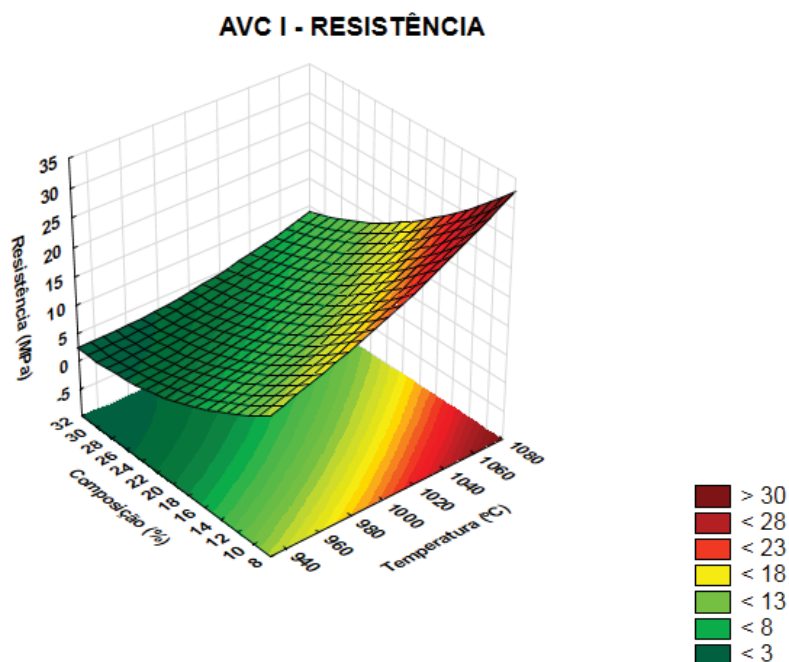
$$RM = 1,77 + 0,34T + 0,5T^2 - 0,77C + 0,6C^2 \quad (9)$$

Em que: RM = resistência mecânica em MPa

T = temperatura codificada pelo PCC

C = teor de cinza codificada pelo PCC

FIGURA 28 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA BASE LOGARITMICA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E DE TEMPERATURAS



Na FIGURA 28, tem-se a superfície formada da resistência mecânica com relação aos valores transformados no modelo logarítmico da composição de cinza de biomassa I e das temperaturas indicadas. Percebe-se que quanto maior a temperatura num determinado teor da cinza de biomassa I, obtém-se maior resistência mecânica, o que ocorre inversamente quando mantemos uma temperatura constante e variamos de um valor menor para maior o teor de cinza de biomassa I.

TABELA 15 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS

Ensaio	Temperatura (°C)	Cinza (%)	Retração linear (%)	Absorção de água (%)	Densidade aparente (g cm ⁻³)	Porosidade aparente (%)	Resistência mecânica (MPa)
12	900	10	2,31 de	20,16 e	1,70 c	32,28 e	10,16 b
13	900	30	2,97 d	33,65 a	1,41 e	53,54 a	2,13 e
14	1000	10	7,06 a	11,59 h	1,94 a	18,62 h	17,86 a
15	1000	30	6,83 a	23,92 d	1,41 e	39,99 c	5,76 c
16	893	20	2,28 e	26,28 c	1,56 d	41,95 c	5,18 cd
17	1007	20	6,86 a	17,66 f	1,73 c	28,44 f	9,40 b
18	950	8,53	4,53 bc	14,30 g	1,82 b	23,05 g	16,42 a
19	950	31,47	5,03 b	29,74 b	1,45 e	47,59 b	3,22 de
20	950	20	4,25 c	22,95 d	1,61 d	36,42 d	5,69 c
21	950	20	4,14 c	23,14 d	1,61 d	36,60 d	5,65 c
22	950	20	4,33 c	22,63 d	1,62 d	36,01 d	5,55 c

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significantes, ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Na propriedade de Retração Linear da TABELA 15 constata-se que: as menores médias estão nos tratamentos 16 e 12, não apresentam diferenças significantes e foram obtidas nas menores temperaturas de queima. Os maiores valores das médias foram obtidos nos tratamentos 14 e 17, não apresentam diferenças significantes e foram obtidas nas maiores temperaturas de queima.

Para a propriedade de Densidade Aparente, verifica-se que: a combinação, menor teor de cinza de biomassa com maiores temperaturas apresentam as maiores médias nos tratamentos 14 e 18, apresentam diferenças significantes. As menores médias estão nos tratamentos 13 e 15, não apresentam diferenças significante e foram obtidas com os maiores teores de cinza de biomassa e nas menores temperaturas.

Na propriedade Absorção de Água, observa-se que: as médias dos tratamentos com os maiores valores estão nos tratamentos 13 e 19, apresentam diferenças significantes e foram obtidos com os maiores teores de cinza de biomassa nas menores temperaturas. As menores médias estão nos tratamentos 14 e 18, apresentam diferenças significantes e foram obtidos com os menores teores de cinza de biomassa e nas maiores temperaturas.

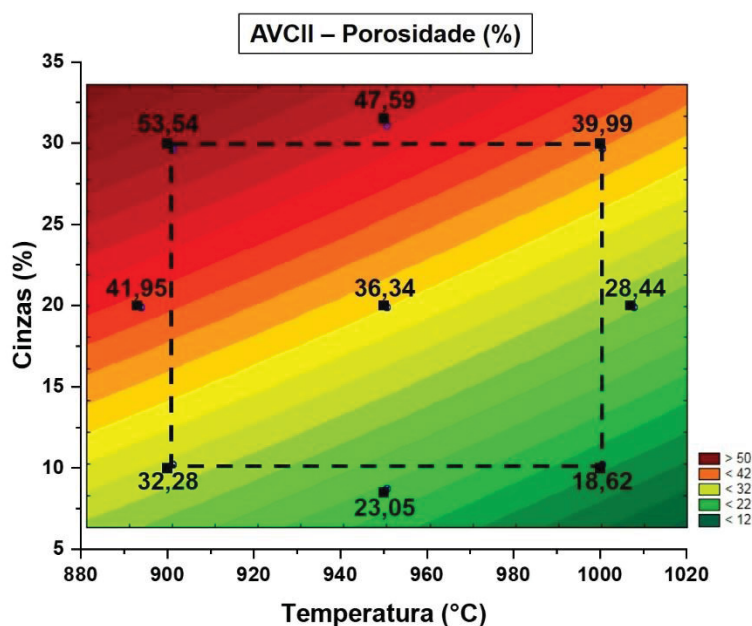
Para a Porosidade Aparente, constata-se que: as médias que apresentam maiores resultados são os tratamentos 13 e 19, apresentam diferenças significantes

e foram obtidos com as maiores concentrações de cinza de biomassa na composição e em menores temperaturas. As médias que apresentam menores resultados foram os tratamentos 14 e 18, apresentam diferenças significantes e foram obtidos nos menores teores de cinza de biomassa na composição e nas maiores temperaturas.

As médias de Resistência Mecânica na TABELA 15, apresentam os seguintes comportamentos: as médias que apresentam maiores valores estão nos tratamentos 14 e 18, não apresentam diferenças significantes e foram produzidos com os menores teores de cinza de biomassa na composição e queimados nas maiores temperaturas. As médias que apresentam menores valores estão nos tratamentos 13 e 19, não apresentam diferenças significantes e foram produzidos com os maiores teores de cinza de biomassa e queimados nas menores temperaturas.

Com os dados de porosidade aparente da TABELA 15 e utilizando um esquema para representar os valores de interesse, obteve-se a FIGURA 29.

FIGURA 29 - RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZAS II – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL



Verifica-se na FIGURA 29 que quanto menor a temperatura e maior proporção de cinza de biomassa II na composição, maiores são os valores para a porosidade aparente.

TABELA 16 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DO MODELO QUADRÁTICO AOS DADOS DE POROSIDADE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS

Fonte de variação	ANOVA; Var.: Porosidade (%); R ² =0,99643; Adj:0,99285 (AVCII)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	275,025	1	275,0252	3007,931	0,000332
Temperatura (°C) (Q)	0,175	1	0,1751	1,915	0,300582
(2) Cinzas (%) (L)	755,433	1	755,4330	8262,118	0,000121
Cinzas (%) (Q)	0,058	1	0,0584	0,639	0,507946
1L por 2L	0,003	1	0,0030	0,033	0,872435
Falta de ajuste	3,513	3	1,1709	12,806	0,073296
Erro puro	0,183	2	0,0914		
Erro total	1034,390	10			

Da TABELA 16, nota-se que as variáveis que influenciam na porosidade aparente são apenas temperatura e teor de cinza de biomassa II, não apresenta falta de ajuste e com coeficiente de determinação de 99,6%. Com isso, gerou-se o modelo abaixo.

$$P = 35,86 - 6,44T + 10,67C \quad (10)$$

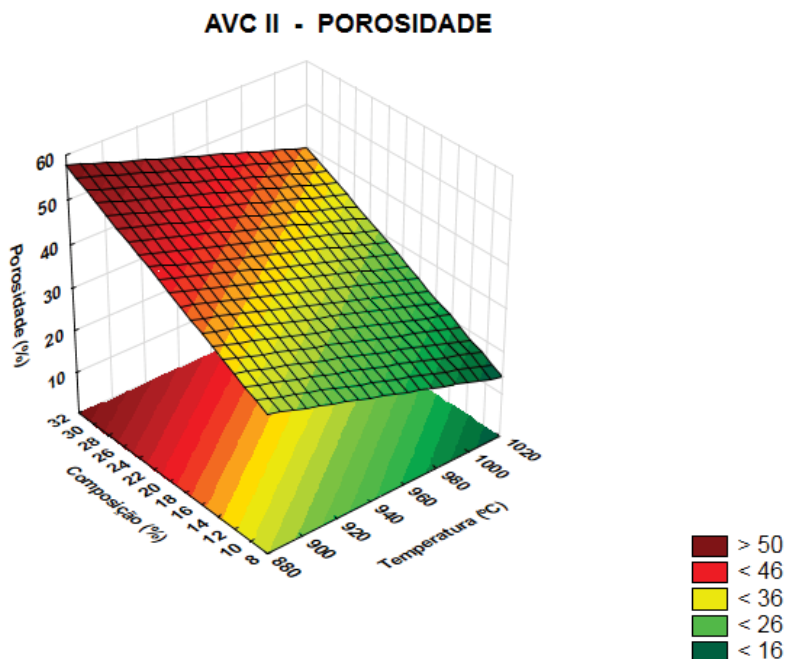
Em que P = porosidade aparente em porcentagem

T = temperatura codificada pelo PCC

C = teor de cinza codificada pelo PCC

A FIGURA 30 foi gerada aplicando-se o modelo proposto pela Equação 10, de onde pode-se observar que a composição influencia mais na porosidade do que a temperatura.

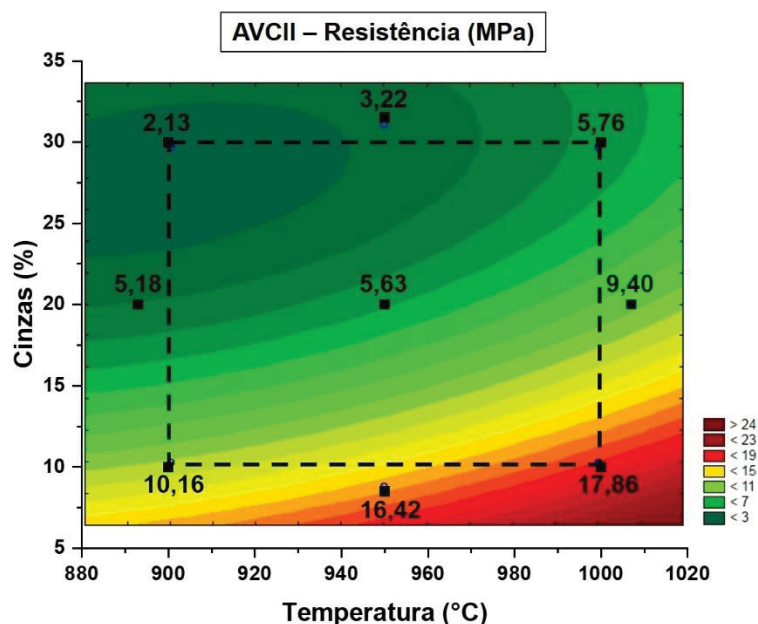
FIGURA 30 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES CINZA II E DE TEMPERATURAS



Verifica-se na FIGURA 30 que, com o aumento de temperatura, numa determinada proporção de cinza de biomassa II, a porosidade diminui. E quando ocorre o aumento da proporção de cinza de biomassa na composição numa temperatura constante, maiores são os valores obtidos para a porosidade aparente.

Com os valores da resistência mecânica da TABELA 15 e utilizando o esquema do PCC para visualizar melhor os efeitos de temperatura e proporção de cinza de biomassa II, obteve-se a FIGURA 31.

FIGURA 31 – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZAS II – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL



O comportamento da resistência mecânica observado na FIGURA 31 segue a tendência de aumentar com o aumento de temperatura e diminuir com o aumento na proporção de cinza de biomassa II na composição.

TABELA 17 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DO MODELO QUADRÁTICO AOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS

Fonte de variação	ANOVA; Var.: Res. mecânica (MPa); $R^2=0,98583$; Adj:0,97166 (AVCII)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	39,4287	1	39,4287	7582,44	0,000132
Temperatura (°C) (Q)	1,9971	1	1,9971	384,06	0,002594
(2) Cinzas (%) (L)	187,6024	1	187,6024	36077,38	0,000028
Cinzas (%) (Q)	24,9116	1	24,9116	4790,70	0,000209
1L por 2L	4,1412	1	4,1412	796,39	0,001253
Falta de ajuste	3,6992	3	1,2331	237,13	0,004202
Erro puro	0,0104	2	0,0052		
Erro total	261,7907	10			

Da TABELA 17, nota-se que todas as variáveis influenciam na porosidade aparente, ou seja, a temperatura, a temperatura ao quadrado, o teor de cinza de biomassa II, o teor de cinza de biomassa II ao quadrado e a temperatura versus teor de cinza de biomassa II. Apresenta falta de ajuste e com coeficiente de determinação de 99,6%. Devido à falta de ajuste, não se pode propor um modelo matemático.

FIGURA 32 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES CINZA II E DE TEMPERATURAS

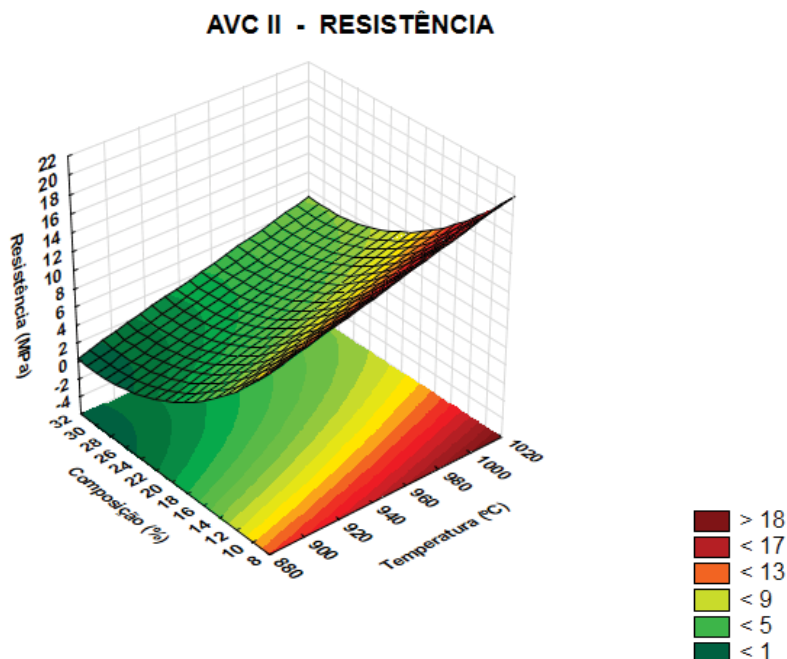


TABELA 18 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES CINZA III E TEMPERATURAS

Ensaio	Temperatura (°C)	Cinza (%)	Retração linear (%)	Absorção de água (%)	Densidade aparente (g cm ⁻³)	Porosidade aparente (%)	Resistência mecânica (MPa)
23	900	10	2,56 h	15,94 c	1,87 e	25,17 c	16,29 b
24	900	30	2,33 i	17,44 b	1,82 ef	27,28 b	13,03 cd
25	1000	10	7,72 a	7,26 f	2,16 a	11,64 g	21,84 a
26	1000	30	3,81 f	14,98 cd	1,87 de	23,61 cde	11,22 d
27	893	20	1,33 j	19,89 a	1,78 f	31,15 a	12,10 d
28	1007	20	6,17 b	10,94 e	2,04 b	17,35 f	17,27 b
29	950	8,53	5,81 c	10,48 e	2,01 b	16,73 f	21,40 a
30	950	31,47	3,50 g	15,75 cd	1,88 de	24,84 cd	11,84 d
31	950	20	4,50 e	14,28 d	1,94 c	22,53 e	15,07 bc
32	950	20	4,42 e	14,32 d	1,94 c	22,57 e	15,16 bc
33	950	20	4,67 d	14,50 cd	1,93 cd	22,98 de	15,14 bc

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significantes, ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Na TABELA 18, os valores das médias na propriedade de Retração Linear é o seguinte: os maiores valores das médias foram obtidos nos tratamentos 25 e 28,

que tem diferença significantes e foram obtidas nos tratamentos que foram realizados nas maiores temperaturas com teores de cinza de biomassa de 30 e 20%, respectivamente. As médias dos tratamentos 24 e 23 foram os menores e realizados nas menores temperaturas (900°C).

As médias dos tratamentos para a propriedade Densidade Aparente, segue o seguinte comportamento: os menores valores das médias foram obtidos nos tratamentos 27 e 24, não apresentam diferenças significantes e foram realizados nas menores temperaturas, com teores de cinza de biomassa de 20 e 30%, respectivamente. As maiores médias foram obtidas nos tratamentos 25 e 28, apresentam diferenças significantes e foram obtidas nas maiores temperaturas.

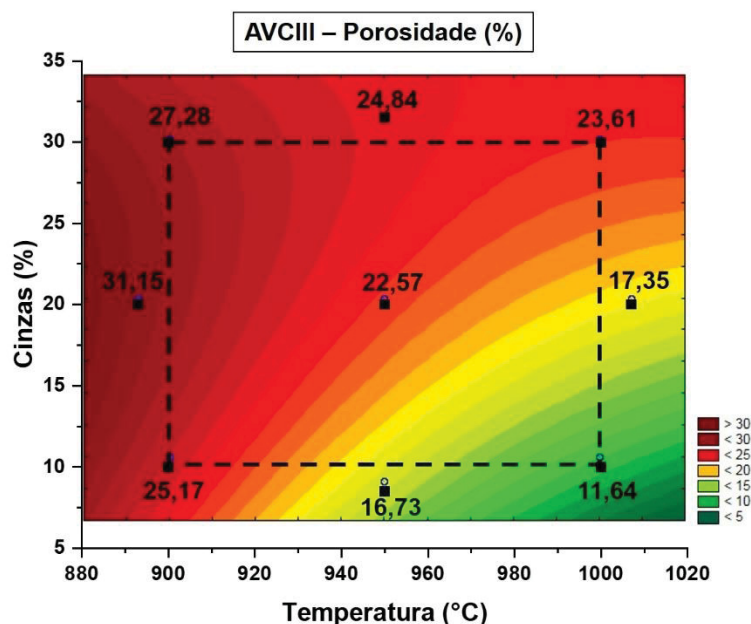
Nas médias da Absorção de Água, nota-se que os maiores valores foram obtidos nos tratamentos 27 e 24, apresentam diferenças significantes e foram realizados nas menores temperaturas com teores de cinza de biomassa de 20 e 30%, respectivamente. As médias que apresentam menores valores foram nos tratamentos 25 e 29, não apresentam diferenças significantes e foram obtidos com os menores teores de cinza de biomassa na composição e queimados nas maiores temperaturas.

Na TABELA 18, as médias na propriedade de Porosidade Aparente segue o seguinte comportamento: as médias com os maiores valores foram obtidas 27 e 24, apresentam diferenças significantes e ambos realizados nas menores temperaturas. As menores médias estão nos tratamentos 25 e 29, não apresentam diferenças significantes e foram obtidos nas temperaturas de 1000°C e 950°C, respectivamente.

Na Resistência Mecânica, nota-se o seguinte comportamento: as maiores médias estão nos tratamentos 25 e 29 que não apresentam diferença significativa e obtidos com os menores teores de cinza de biomassa na composição (10 e 8,53%), respectivamente. As menores médias foram nos tratamentos 30 e 26, não apresentam diferenças significantes e foram obtidos nos maiores teores de cinza de biomassa nas temperaturas de 950°C e 1000°C, respectivamente.

Para melhorar a visualização dos valores de interesse (porosidade aparente), obteve-se a FIGURA 33, com os valores transformados no modelo logarítmico.

FIGURA 33 – RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZAS III – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE



Para os valores representados na FIGURA 33, observa-se que ocorre o aumento da porosidade com a diminuição da temperatura e que nas menores temperaturas, existe a tendência de aumentar a porosidade quando a proporção de cinza de biomassa III tende a 20%.

Aplicando-se a análise de ANOVA nos dados transformados no modelo logarítmico, gerou-se a TABELA 19, para a verificação das variáveis que mais influenciam na porosidade.

TABELA 19 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DO MODELO LOGARITMICO AOS DADOS DE POROSIDADE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E TEMPERATURAS

Fonte de variação	ANOVA; Var.: Porosidade (ln); $R^2=0,99616$; Adj:0,99232 (AVCIII)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	0,379844	1	0,379844	3163,064	0,000316
Temperatura (°C) (Q)	0,000236	1	0,000236	1,967	0,295879
(2) Cinzas (%) (L)	0,232059	1	0,232059	1932,413	0,000517
Cinzas (%) (Q)	0,029084	1	0,029084	242,186	0,004104
1L por 2L	0,098220	1	0,098220	817,902	0,001220
Falta de ajuste	0,002608	3	0,000869	7,241	0,123762
Erro puro	0,000240	2	0,000120		
Erro total	0,742291	10			

Observa-se na TABELA 19 que a temperatura, teor de cinza de biomassa III, teor de cinza de biomassa ao quadrado e temperatura versus teor de cinza de biomassa III influenciam no comportamento da porosidade aparente, não apresenta falta de ajuste e o coeficiente de determinação foi de 99,6%. Devido a não apresentar falta de ajuste, é possível indicar um modelo para esta propriedade, conforme

Foi proposto o modelo da Equação 1011 para estimar valores de porosidade aparente mecânica para a composição argila ilita com cinza de biomassa II:

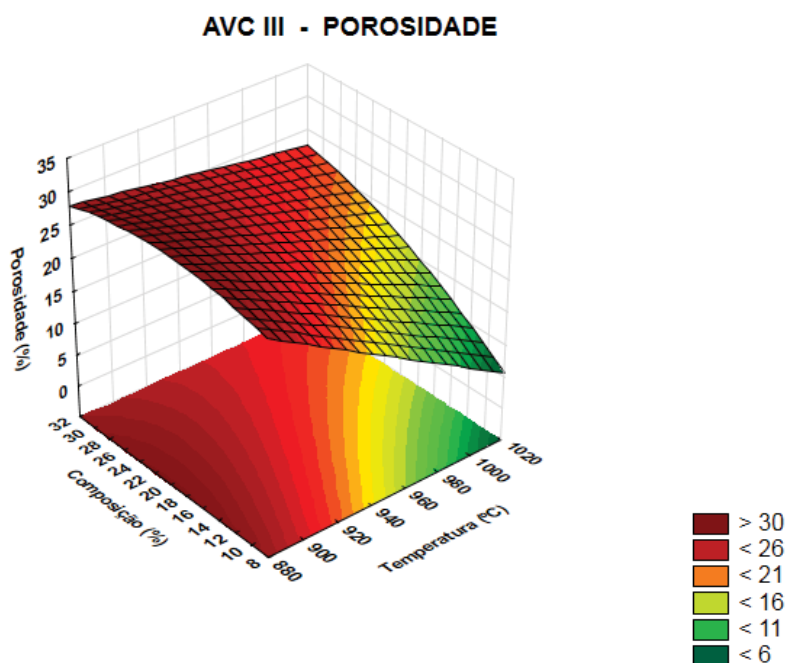
$$P = 3,13 - 0,24T + 0,18C - 0,09C^2 + 0,16T * C \quad (11)$$

Em que P = porosidade aparente em porcentagem

T = temperatura codificada pelo PCC

C = teor de cinza codificada pelo PCC

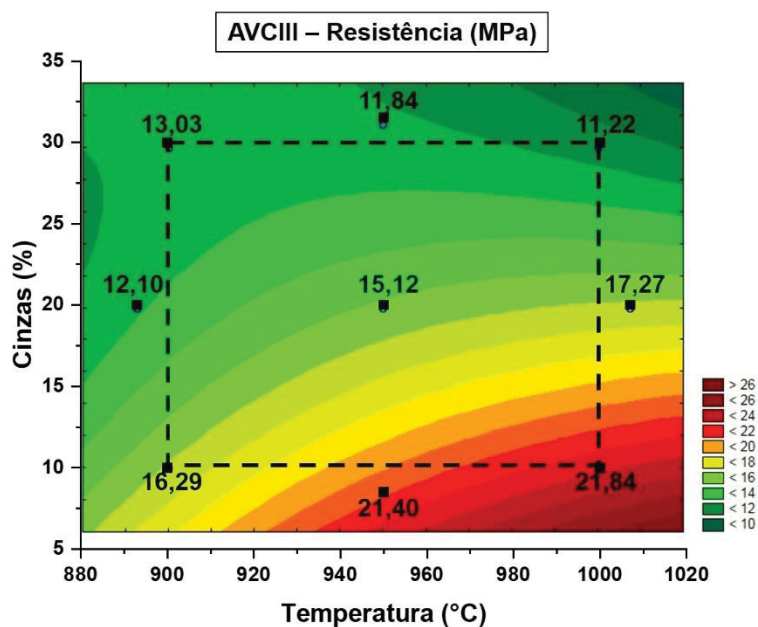
FIGURA 34 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E DE TEMPERATURAS



Observa-se na FIGURA 34 que os menores valores para a porosidade aparente estão nas maiores temperaturas com menores proporções de cinza de biomassa III na composição. Nas menores temperaturas, os maiores valores de porosidade aparente se concentram na região próxima à proporção de 20% de cinza de biomassa III na composição.

Para melhor observar os resultados para a resistência mecânica, utilizando-se do esquema do PCC, obteve-se a FIGURA 35.

FIGURA 35 – RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZAS III – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE



Observa-se na FIGURA 35 que a resistência mecânica para a composição de argila ilita com cinza de biomassa III, aumenta com o aumento da temperatura para proporções de cinza de biomassa III variando entre 10 e 20%, para a proporção de 30% ocorre uma inversão, maiores valores de resistência mecânica diminuem com o aumento de temperatura.

Após a aplicação da análise de ANOVA aos dados, gerou-se a TABELA 20 para a verificação das variáveis que influenciam na resistência mecânica.

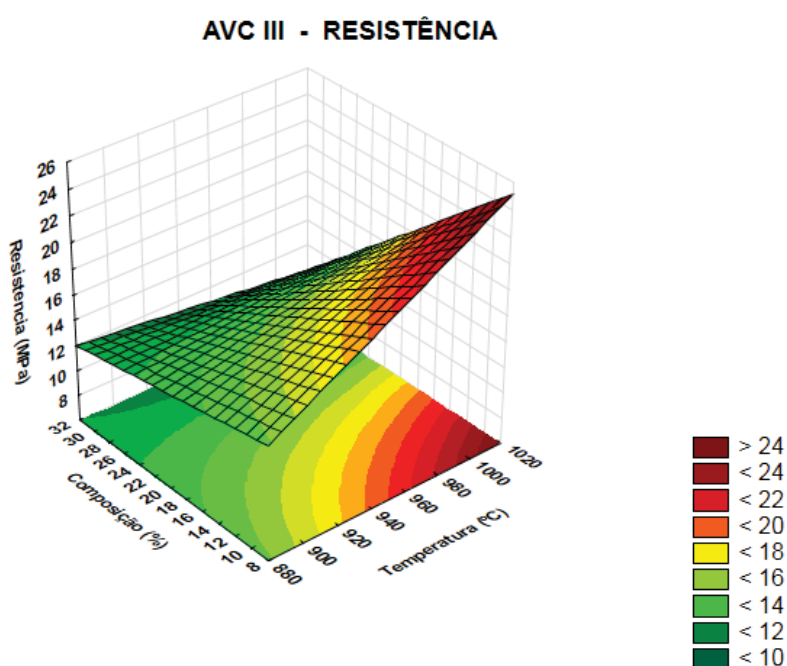
TABELA 20 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E TEMPERATURAS

Fonte de variação	ANOVA; Var.: Res. mecânica (MPa); $R^2=0,97157$; Adj:0,94314 (AVCIII)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	14,0835	1	14,08349	6633,31	0,000151
Temperatura (°C) (Q)	0,8175	1	0,81755	385,06	0,002587
(2) Cinzas (%) (L)	93,0685	1	93,06853	43835,16	0,000023
Cinzas (%) (Q)	3,3574	1	3,35740	1581,33	0,000632
1L por 2L	13,5485	1	13,54853	6381,34	0,000157
Falta de ajuste	3,6499	3	1,21664	573,04	0,001743
Erro puro	0,0042	2	0,00212		
Erro total	128,5297	10			

As variáveis que influenciam na resistência mecânica na composição de argila ilita com cinza de biomassa III são: a temperatura, a temperatura ao quadrado, o teor de cinza de biomassa III, o teor de cinza de biomassa III ao quadrado, e temperatura versus teor de cinza de biomassa III. Neste caso, verificou-se a falta de ajuste, com isso não é recomendado propor um modelo para esta propriedade, mesmo tendo um coeficiente de determinação de 97,2%.

Foi plotado a FIGURA 36, apenas para a observação do comportamento da resistência mecânica para esta composição.

FIGURA 36 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E DIFERENTES PROPORÇÕES CINZA III E DE TEMPERATURAS



Verifica-se na FIGURA 36 que as maiores resistências mecânicas ocorrem nas maiores temperaturas com menores proporções de cinza de biomassa III na composição.

TABELA 21 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS

Ensaio	Temperatura (°C)	Cinza (%)	Retração linear (%)	Absorção de água (%)	Densidade aparente (g cm ⁻³)	Porosidade aparente (%)	Resistência mecânica (MPa)
34	950	10	0,84 g	26,87 e	1,55 d	42,08 e	5,44 d
35	950	30	1,29 f	40,95 a	1,26 h	63,82 a	1,30 e
36	1150	10	5,75 c	16,77 g	1,79 c	26,79 g	16,64 b
37	1150	30	13,02 a	12,45 h	1,89 b	20,17 h	24,63 a
38	935	20	0,97 g	33,63 c	1,40 f	52,28 c	3,13 de
39	1165	20	12,07 b	9,19 i	2,00 a	15,05 i	27,11 a
40	1050	8,53	1,84 e	24,12 f	1,59 d	37,05 f	9,07 c
41	1050	31,47	3,11 d	37,61 b	1,32 g	59,32 b	2,61 de
42	1050	20	2,33 d	31,33 d	1,45 e	49,12 d	4,65 de
43	1050	20	2,30 d	31,35 d	1,44 e	48,94 d	4,70 de
44	1050	20	2,25 d	31,55 d	1,45 e	49,40 d	4,62 de

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significantes, ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Na propriedade de Retração Linear da TABELA 21, as médias com os maiores valores apresentam diferenças significantes e ocorrem nos tratamentos 37 e 39, nas maiores temperaturas (1150°C e 1165°C), respectivamente. As menores médias apresentam diferenças significantes e estão nos tratamentos 34 e 38, que foram obtidos os teores de 10 e 20% de cinza de biomassa na composição, respectivamente, nas menores temperaturas.

A propriedade Densidade Aparente da TABELA 21, as médias apresentam o seguinte comportamento: os maiores valores das médias apresentam diferenças significantes e estão nos tratamentos 39 e 37, que foram obtidos nas maiores temperaturas. As menores médias apresentam diferenças significantes e estão nos tratamentos 35 e 41, os quais foram obtidos com os maiores teores de cinza (30 e 31,47%), respectivamente.

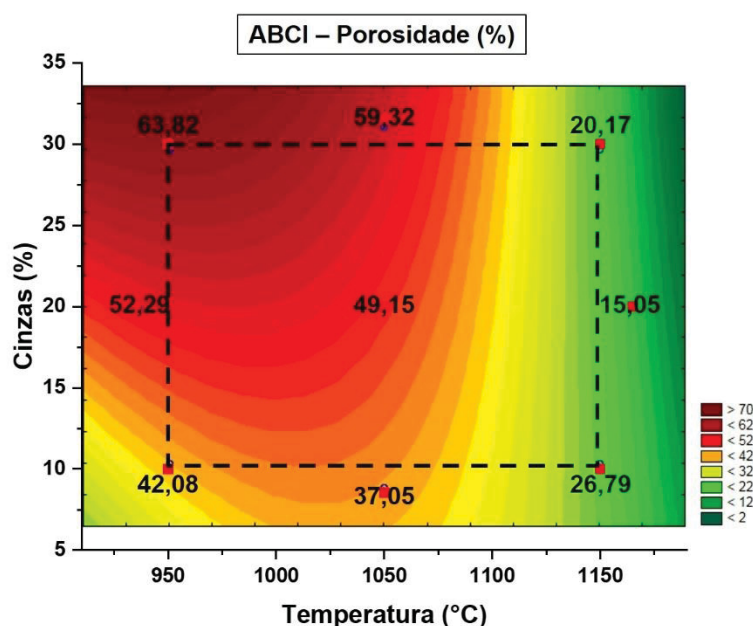
As médias nas propriedades de Absorção de Água e Porosidade Aparente seguiram o mesmo comportamento: os maiores valores das médias que apresentam diferenças significantes estão nos tratamentos 35 e 41, que foram obtidos com os

maiores teores de cinza de biomassa na composição e nas temperaturas de 950°C e 1050°C, respectivamente. As médias com menores valores, apresentam diferenças significantes e estão nos tratamentos 39 e 37, os quais foram obtidos com as maiores temperaturas.

Observa-se o seguinte comportamento das médias na Resistência Mecânica: as maiores médias não apresentam diferença significantes e estão nos tratamentos 39 e 37 que foram obtidos nas maiores temperaturas. As menores médias não apresentam diferenças significantes e foram obtidas com os maiores teores de cinza de biomassa nas composições dos tratamentos 35 e 41.

Para obter uma melhor visão geral dos dados, optou-se por um esquema do PCC para destacar os pontos desejados, obteve-se a FIGURA 37.

FIGURA 37 - RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS I – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE



Os maiores valores da porosidade aparente estão na temperatura de 950°C e quando a proporção de cinza de biomassa I aumenta de 10% até 30%. O que fica destacado na região de vermelho mais intenso da superfície (FIGURA 37). Enquanto os menores valores de porosidade aparente estão nas maiores temperaturas.

Para verificar quais as variáveis que influenciam na porosidade aparente na composição, foi realizada a análise de ANOVA e os resultados estão na TABELA 22.

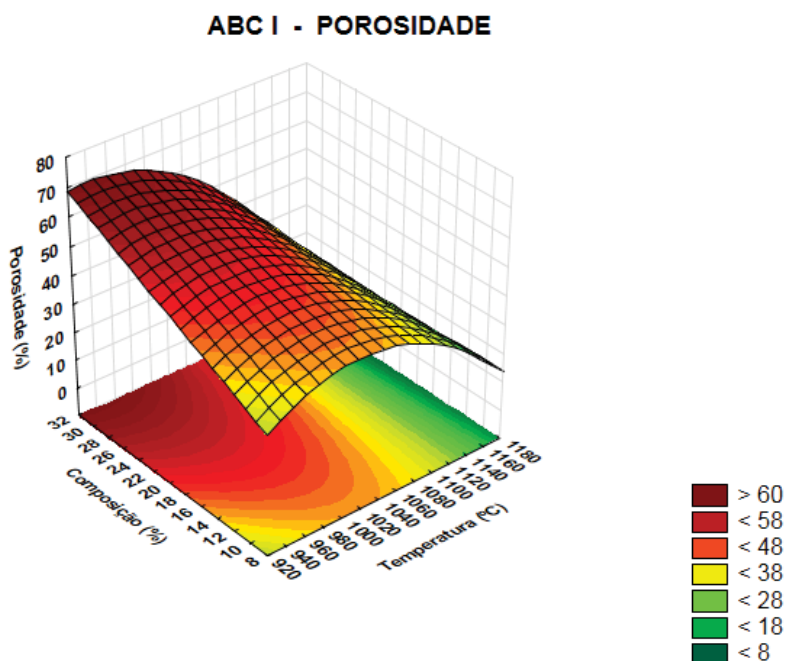
TABELA 22 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE POROSIDADE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS

Fonte de variação	ANOVA; Var.: Porosidade (%); $R^2=0,97513$; Adj:0,95026 (ABCI)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	1558,353	1	1558,353	29001,61	0,000034
Temperatura (°C) (Q)	423,081	1	423,081	7873,71	0,000127
(2) Cinzas (%) (L)	249,401	1	249,401	4641,45	0,000215
Cinzas (%) (Q)	0,002	1	0,002	0,03	0,874065
1L por 2L	201,072	1	201,072	3742,04	0,000267
Falta de ajuste	61,911	3	20,637	384,06	0,002598
Erro puro	0,107	2	0,054		
Erro total	2493,927	10			

Observa-se na TABELA 22 que a temperatura, a temperatura ao quadrado, o teor de cinza e a temperatura versus teor de cinza, são as variáveis que influenciam na porosidade aparente. Nota-se que o coeficiente de determinação foi de 95,7%, mas apresenta falta de ajuste, com isso não é possível propor um modelo matemático.

Apesar de não se ter um modelo, plotou-se a superfície na FIGURA 38, para uma visualização do comportamento da porosidade aparente.

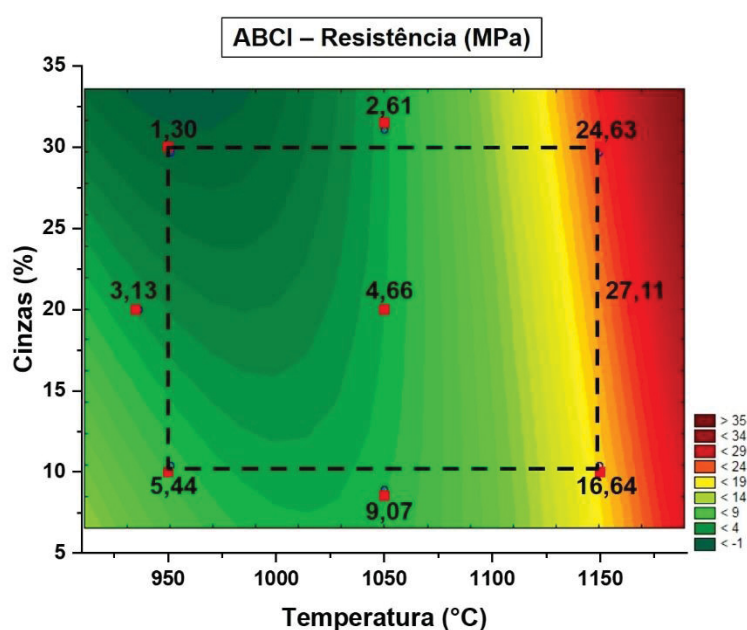
FIGURA 38 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS



Da superfície (FIGURA 38) verifica-se que os maiores valores de porosidade aparente estão nas temperaturas baixas, concentrando-se na faixa de 940° a 960°C, onde tem-se a coloração avermelhada tendendo ao marrom.

Os resultados da resistência mecânica estão representados no esquema do PCC, conforme a FIGURA 39.

FIGURA 39 – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS I – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE



Percebe-se que na mesma proporção de cinza de biomassa na composição, ocorre o aumento da resistência mecânica com o aumento da temperatura. Pela superfície nota-se que as maiores resistências ocorrem nas maiores temperaturas e que os menores valores estão onde a coloração tende ao verde escuro, ou seja, nas temperaturas entre 930°C e 1000°C.

Os valores de resistência mecânica foram analisados através da ANOVA para verificar quais variáveis influenciam (TABELA 23).

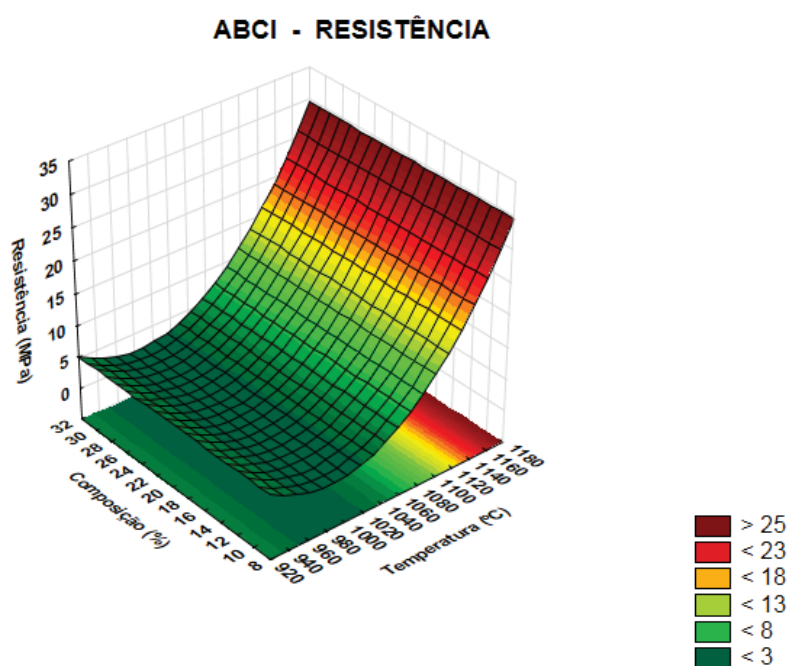
TABELA 23 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS

Fonte de variação	ANOVA; Var.: Res. mecânica (MPa); $R^2=0,96353$; Adj:0,92705 (ABCI)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	580,3590	1	580,3590	355321,8	0,000003
Temperatura (°C) (Q)	182,7409	1	182,7409	111882,2	0,000009
(2) Cinzas (%) (L)	1,9133	1	1,9133	1171,4	0,000853
Cinzas (%) (Q)	0,1554	1	0,1554	95,2	0,010345
1L por 2L	36,7842	1	36,7842	22521,0	0,000044
Falta de ajuste	30,3542	3	10,1181	6194,7	0,000161
Erro puro	0,0033	2	0,0016		
Erro total	832,3103	10			

Todas variáveis, a temperatura, a temperatura ao quadrado, o teor de cinza de biomassa I, o teor de cinza de biomassa I ao quadrado e a temperatura versus teor de cinza de biomassa I, influenciam no comportamento da resistência mecânica. Apesar do coeficiente de determinação ser de 96,4% (R^2), a análise apresenta falta de ajuste e com isso não é indicado propor um modelo representativo.

Na FIGURA 40 está a representação da superfície para avaliar o comportamento da resistência mecânica.

FIGURA 40 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA I E TEMPERATURAS



Observa-se que os maiores valores de resistência mecânica estão nas maiores temperaturas, que estão representados nas colorações alaranjado tendendo ao vermelho e ao marrom, ou seja, nas temperaturas de 1100°C até 1165°C e em qualquer proporção de cinza de biomassa I na composição (FIGURA 40).

TABELA 24 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS

Ensaio	Temperatura (°C)	Cinza (%)	Retração linear (%)	Absorção de água (%)	Densidade aparente (g cm ⁻³)	Porosidade aparente (%)	Resistência mecânica (MPa)
45	950	10	0,86 fg	28,39 d	1,51 d	44,72 c	5,57 d
46	950	30	1,28 f	43,86 a	1,23 f	69,02 a	1,21 e
47	1150	10	5,65 c	18,07 e	1,76 c	29,08 d	17,56 c
48	1150	30	12,86 b	15,06 f	1,80 b	24,54 e	22,62 b
49	935	20	0,73 g	28,16 d	1,53 d	44,22 c	5,58 d
50	1165	20	17,20 a	5,90 g	2,05 a	9,77 f	32,72 a
51	1050	8,53	2,28 de	33,68 c	1,41 e	52,61 b	3,60 de
52	1050	31,47	2,24 de	33,96 c	1,40 e	53,58 b	3,70 de
53	1050	20	2,25 de	34,44 bc	1,40 e	54,11 b	3,15 de
54	1050	20	2,43 d	35,12 b	1,41 e	54,23 b	3,25 de
55	1050	20	1,87 e	34,71 bc	1,39 e	53,40 b	3,36 de

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significantes, ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Na TABELA 24, para a Retração Linear, as médias dos valores apresentam o seguinte comportamento: as maiores médias estão nos tratamentos 50 e 48, apresentam diferenças significantes e foram obtidos nas maiores temperaturas. As menores médias estão nos tratamentos 49 e 45, não apresentam diferenças significantes e foram obtidas nas menores temperaturas.

Os valores das médias na Densidade Aparente comportaram-se da seguinte maneira: as maiores médias estão nos tratamentos 50 e 48, apresentam diferenças significantes e foram obtidas nas maiores temperaturas. Os menores valores das médias estão nos tratamentos 46 e 55, apresentam diferenças significantes e foram obtidas com teores de cinza de biomassa de 20 e 30%, respectivamente.

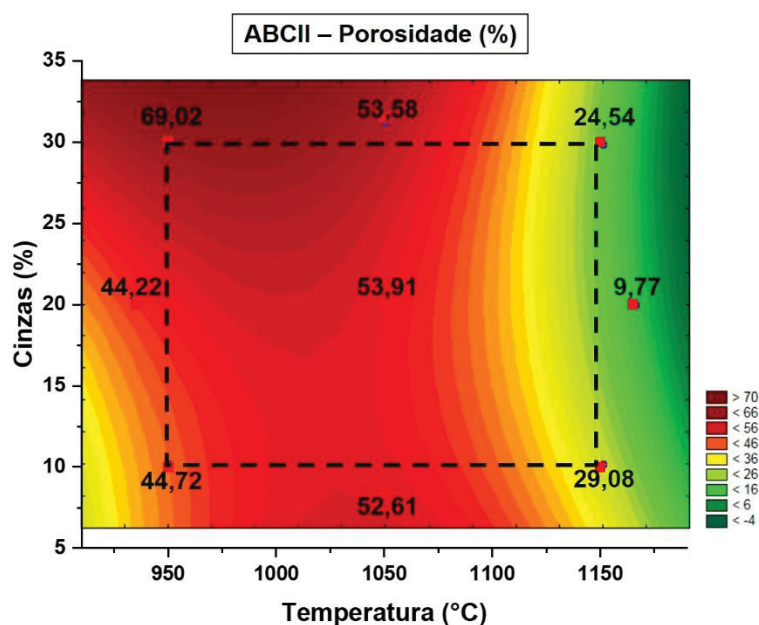
A Absorção de Água e a Porosidade Aparente, apresentaram o mesmo comportamento para as médias dos valores sendo os maiores observados nos tratamentos 46 e 54 que apresentam diferenças significantes e foram obtidas com teores de 30 e 20% de cinza de biomassa na composição. Observa-se que as

menores médias estão nos tratamentos 50 e 48, apresentam diferenças significantes e foram obtidos nas maiores temperaturas.

Os valores das médias para a Resistência Mecânica seguem o seguinte comportamento: as maiores médias estão nos tratamentos 50 e 48, apresentam diferenças significantes e foram obtidas nas maiores temperaturas. As menores médias estão nos tratamentos 46 e 53, não apresentam diferenças significantes e foram obtidos com teores de cinza de biomassa de 30 e 20%, respectivamente.

Seguindo o esquema do PCC e a superfície gerada com os dados da porosidade aparente, tem-se a FIGURA 41, para a observação do comportamento nos diferentes tratamentos (teor de cinza de biomassa II e temperatura).

FIGURA 41 - RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS II – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE



Observa-se na FIGURA 41 que o comportamento da porosidade aparente tem os maiores valores para a parte central, ou seja, na temperatura de 1050°C e os menores valores estão na faixa entre 1150°C e 1165°C, o que é verificado na superfície na coloração esverdeada.

Os dados foram analisados por ANOVA para verificar quais os fatores que mais influenciam na porosidade aparente (TABELA 25).

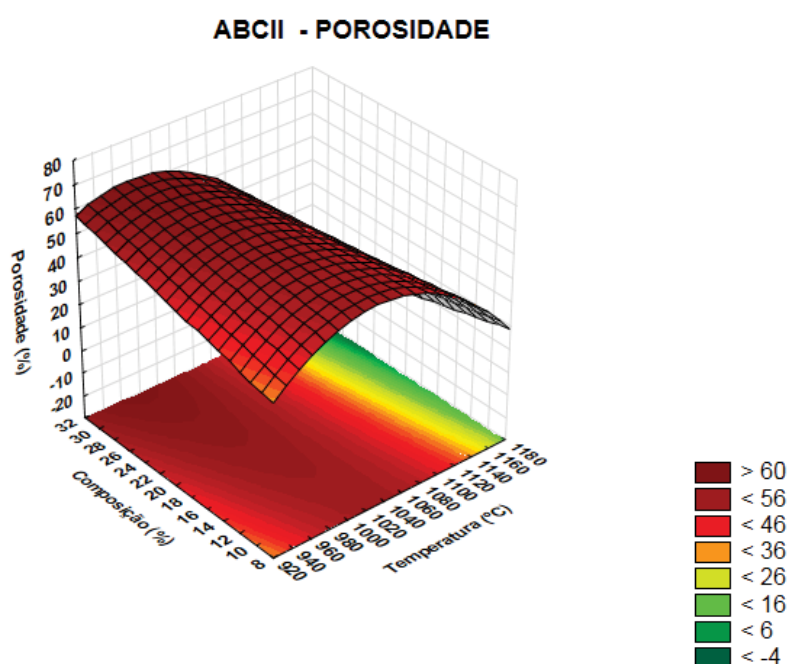
TABELA 25 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE POROSIDADE APARENTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS

Fonte de variação	ANOVA; Var.: Porosidade (%); $R^2=0,95765$; Adj:0,91531 (ABCII)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	1497,004	1	1497,004	7439,147	0,000134
Temperatura (°C) (Q)	924,092	1	924,092	4592,141	0,000218
(2) Cinzas (%) (L)	65,682	1	65,682	326,396	0,003050
Cinzas (%) (Q)	42,407	1	42,407	210,737	0,004712
1L por 2L	207,936	1	207,936	1033,310	0,000966
Falta de ajuste	120,633	3	40,211	199,823	0,004984
Erro puro	0,402	2	0,201		
Erro total	2858,157	10			

Para a porosidade aparente, nota-se que todos as variáveis influenciam, ou seja, a temperatura, a temperatura ao quadrado, o teor de cinza de biomassa II, o teor de cinza de biomassa II ao quadrado e a temperatura versus teor de cinza de biomassa II. Da TABELA 25, verifica-se que o coeficiente de determinação (R^2) foi de 95,8% e que apresenta a falta de ajuste, o que impede a geração de um modelo representativo para esta propriedade.

A superfície da FIGURA 42 foi plotada com os resultados obtidos.

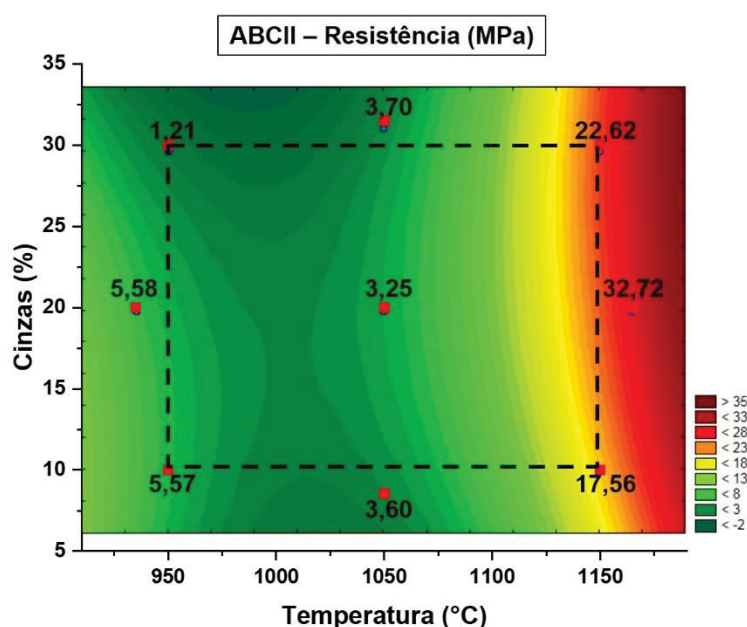
FIGURA 42 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E DE TEMPERATURAS



Ao verificar tanto a FIGURA 41 e a FIGURA 42, nota-se o aumento na porosidade aparente na região central da temperatura, na faixa de temperatura que varia entre 960°C e 1080°C, e que os maiores valores estão nos maiores teores de cinza de biomassa II na composição.

Foi montado um esquema do PCC (FIGURA 43) para representar os valores da resistência mecânica.

FIGURA 43 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS II – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE



O comportamento da resistência mecânica que observa-se na FIGURA 43 é o seguinte: os maiores valores de resistência estão nas maiores temperaturas e que na faixa central de temperatura (1000°C e 1100°C) tem-se valores aproximados de 3,5 MPa.

Os valores de resistência mecânica foram analisados por ANOVA e estão representados na TABELA 26.

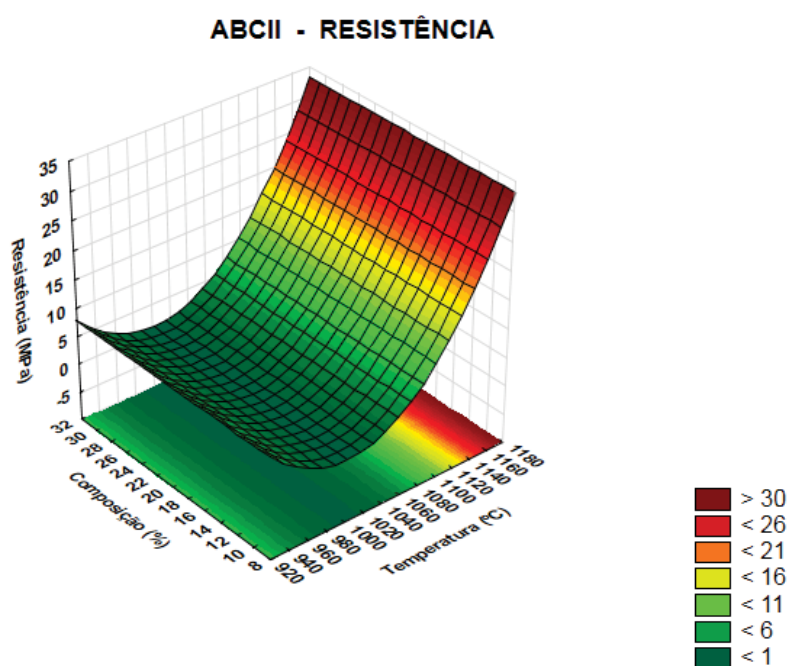
TABELA 26 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E TEMPERATURAS

Fonte de variação	ANOVA; Var.: Res. mecânica (MPa); $R^2=0,96632$; Adj:0,93264 (ABCII)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	627,990	1	627,9905	56917,57	0,000018
Temperatura (°C) (Q)	367,306	1	367,3062	33290,59	0,000030
(2) Cinzas (%) (L)	0,100	1	0,1001	9,07	0,094830
Cinzas (%) (Q)	7,590	1	7,5904	687,96	0,001450
1L por 2L	22,184	1	22,1841	2010,64	0,000497
Falta de ajuste	35,711	3	11,9037	1078,88	0,000926
Erro puro	0,022	2	0,0110		
Erro total	1060,904	10			

Da TABELA 26, as variáveis que influenciam no comportamento da resistência mecânica são: a temperatura, a temperatura ao quadrado, o teor de cinza de biomassa II ao quadrado e a temperatura versus teor de cinza de biomassa II. O coeficiente de determinação foi de 96,6% (R^2), mas apresenta falta de ajuste.

Para observar o comportamento da resistência mecânica para os tratamentos realizados com argila caulinítica e teores de cinza II, plotou-se a superfície da FIGURA 44.

FIGURA 44 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA II E DE TEMPERATURAS



Observa-se na FIGURA 44 que os maiores valores de resistência mecânica estão nas maiores temperaturas e que estão nas faixas de cor avermelhada tendendo ao marrom, (1150°C – 1165°C).

TABELA 27 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E TEMPERATURAS

Ensaio	Temperatura (°C)	Cinza (%)	Retração linear (%)	Absorção de água (%)	Densidade aparente (g cm ⁻³)	Porosidade aparente (%)	Resistência mecânica (MPa)
56	950	10	0,75 f	22,83 abc	1,65 c	35,89 ab	10,71 cd
57	950	30	1,04 de	23,06 ab	1,65 c	35,98 ab	9,38 cd
58	1150	10	6,81 b	9,49 d	1,97 b	15,67 d	23,05 ab
59	1150	30	1,53 c	21,63 bc	1,65 c	34,22 bc	9,26 cd
60	935	20	0,94 ef	23,96 a	1,64 c	37,41 a	15,55 bc
61	1165	20	8,38 a	5,92 e	2,04 a	9,91 e	28,42 a
62	1050	8,53	1,60 c	21,12 c	1,68 c	33,37 c	11,79 cd
63	1050	31,47	1,21 d	23,02 ab	1,63 c	36,06 ab	6,71 d
64	1050	20	1,54 c	22,35 abc	1,67 c	35,21 abc	9,38 cd
65	1050	20	1,60 c	22,32 abc	1,66 c	35,36 abc	9,15 cd
66	1050	20	1,62 c	22,30 abc	1,65 c	35,26 abc	9,52 cd

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significantes, ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Na TABELA 27, as médias para a Retração Linear seguiram o seguinte comportamento: as médias com os maiores valores estão nos tratamentos 61 e 58, apresentam diferenças significantes, obtidos nas maiores temperaturas de queima. As menores médias estão nos tratamentos 56 e 60, não apresentam diferenças significantes e foram obtidos nas menores temperaturas.

A Densidade Aparente apresentou o seguinte comportamento nos valores das médias: as maiores médias estão nos tratamentos 61 e 58, apresentam diferenças significantes e foram obtidos nas maiores temperaturas. As menores médias estão nos tratamentos 63 e 60, não apresentam diferenças significantes e foram obtidos com 20% de cinza de biomassa nas composições.

Para a propriedade de Absorção de Água, as médias dos valores apresentam o seguinte comportamento: as maiores médias estão nos tratamentos 60 e 57, não apresentam diferenças significantes e foram obtidos nas menores temperaturas. As menores médias estão nos tratamentos 61 e 58, apresentam diferenças significantes e foram obtidas nas maiores temperaturas.

Na Porosidade Aparente, o comportamento das médias dos valores é o seguinte: os tratamentos 60 e 63 tem os maiores valores das médias e não apresentam diferenças significantes, obtidos com 20 e 31,47% de teores de cinza de biomassa nas composições, respectivamente. As menores médias estão nos tratamentos 61 e 58, apresentam diferenças significantes e foram obtidos nas maiores temperaturas de queima.

O comportamento das médias dos valores para a Resistência Mecânica foi o seguinte: as maiores médias são observadas nos tratamentos 61 e 58, não apresentam diferenças significantes e obtidos nas maiores temperaturas. As médias com menores valores estão nos tratamentos 63 e 65, não apresentam diferenças significantes e foram obtidos na temperatura de 1050 °C.

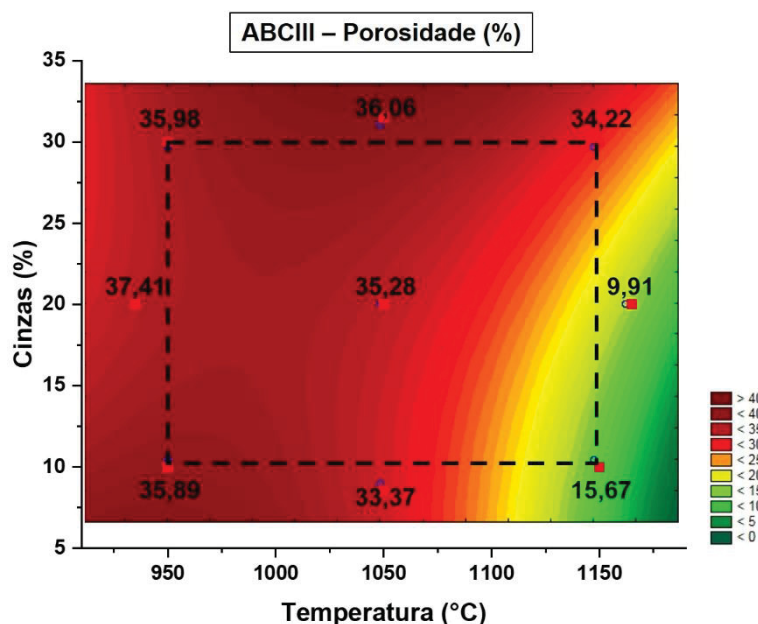
Com o aumento da temperatura acima da temperatura de sinterização (1100°C) ocorre o aumento de resistência que pode ser atribuído a maior quantidade de fases cristalinas como a mulita, que é uma das principais fases responsáveis pela resistência mecânica de materiais cerâmicos (MEDEIROS *et al.*, 2016; YAN *et al.*, 2017). Além disso, o aumento da temperatura de sinterização foi acompanhado por um fenômeno de densificação e, conseqüentemente, um aumento na resistência à flexão (LIMA *et al.*, 2019).

A mulitização ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Com o aumento da temperatura, inicia-se a interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Majoritariamente os íons provenientes da alumina se difundem para o interior das partículas de sílica, formando um líquido silico-aluminoso. Aumentando-se ainda mais a temperatura, a difusão dos íons prossegue e o líquido se enriquece gradativamente em íons alumínio até as quantidades dos íons silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da fase. Inicia-se assim a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

O aumento na resistência mecânica e conseqüentemente a diminuição da porosidade é verificada em todos os materiais cerâmicos produzidos com a argila caulínica e cinza de biomassa nas queimas realizadas com temperaturas acima de 1100°C.

Para melhor visualização do comportamento para a porosidade aparente, optou-se pelo esquema do PCC e a superfície planar, conforme a FIGURA 45.

FIGURA 45 – RESULTADOS DE POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS III – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE



Nota-se na FIGURA 45 que a maioria dos resultados estão com porosidade acima de 30% e que os maiores valores estão na faixa menor temperaturas (935°C – 1080°C).

Os dados foram analisados por ANOVA e os resultados estão na TABELA 28.

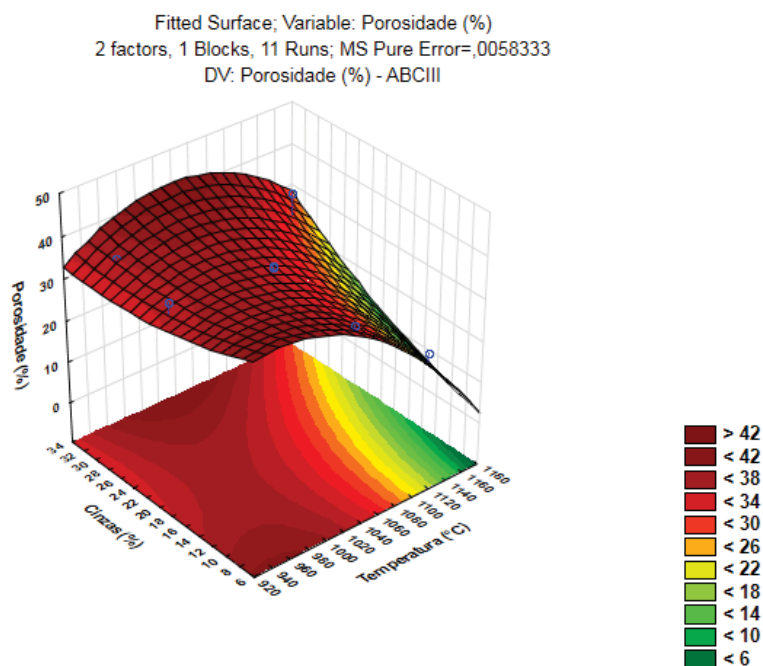
TABELA 28 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE POROSIDADE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E TEMPERATURAS

Fonte de variação	ANOVA; Var.: Porosidade (%); $R^2=0,87582$; Adj:0,75165 (ABCIII)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	432,0599	1	432,0599	74067,42	0,000014
Temperatura (°C) (Q)	160,4031	1	160,4031	27497,67	0,000036
(2) Cinzas (%) (L)	71,1636	1	71,1636	12199,48	0,000082
Cinzas (%) (Q)	8,8155	1	8,8155	1511,24	0,000661
1L por 2L	85,1929	1	85,1929	14604,50	0,000068
Falta de ajuste	107,4069	3	35,8023	6137,54	0,000163
Erro puro	0,0117	2	0,0058		
Erro total	865,0537	10			

Para a porosidade aparente, todas as variáveis influenciam no comportamento, conforme a TABELA 28. Verifica-se que o coeficiente de determinação obtido foi de 87,6% (R^2), mas apresenta falta de ajuste, com isso não é indicado propor um modelo representativo para esta propriedade.

A FIGURA 46 é a representação dos resultados para a porosidade aparente.

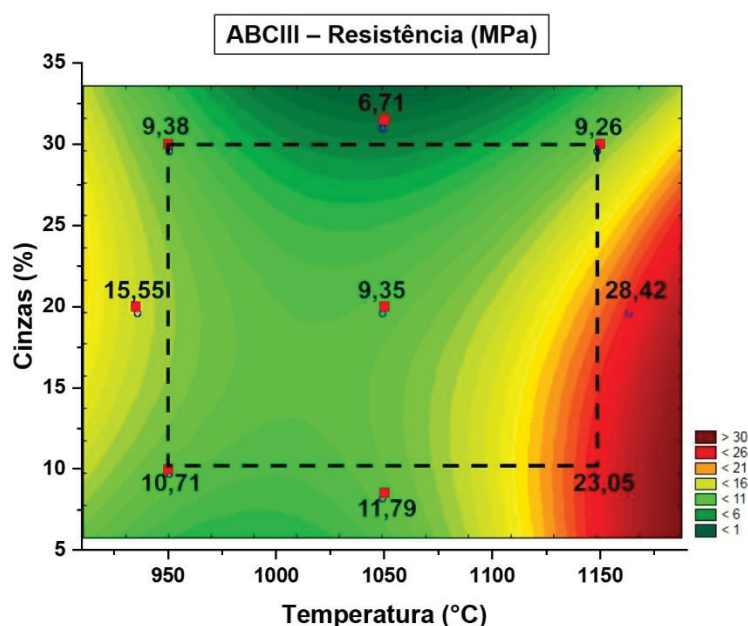
FIGURA 46 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA POROSIDADE DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E DE TEMPERATURAS



Da superfície representando os valores da porosidade aparente (FIGURA 46) nota-se os maiores valores estão localizados na faixa de temperatura entre 935°C e 1080°C (faixas na coloração avermelhada tendendo ao marrom).

O esquema do PCC e a superfície planar foram geradas com os dados da resistência mecânica e estão na FIGURA 47.

FIGURA 47 – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS III – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E SUPERFÍCIE



Verifica-se que todas as resistências mecânicas obtidas com os tratamentos obtiveram valores superiores à 6,71MPa, sendo o maior resultado obtido na maior temperatura (1165°C).

Foi aplicada a análise de ANOVA nos dados da resistência mecânica e os resultados obtidos desta análise estão na TABELA 29.

TABELA 29 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A AVALIAÇÃO DOS DADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E TEMPERATURAS

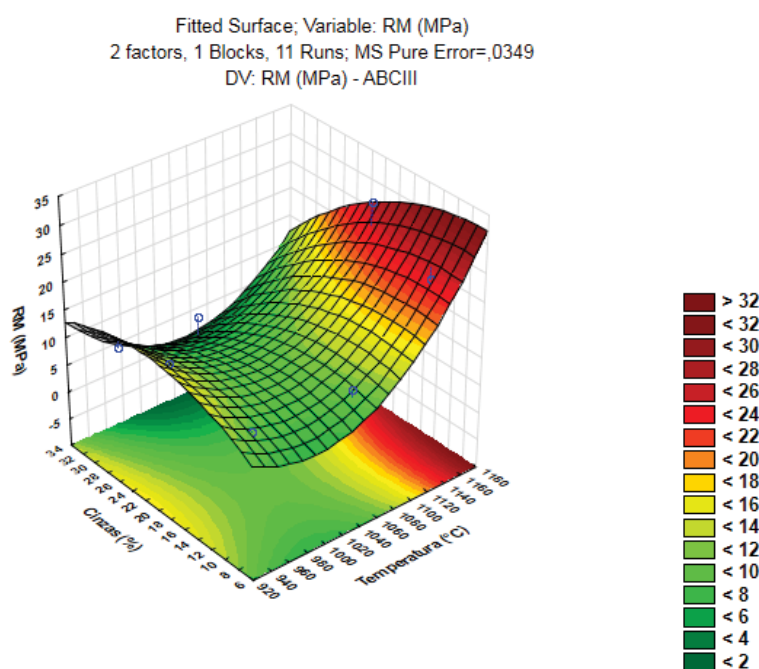
Fonte de variação	ANOVA; Var.: Res. mecânica (MPa); $R^2=0,88959$; Adj:0,77918 (ABCIII)				
	2 Fatores, 1 Bloco, 11 Experimentos				
	SQ	GL	QM	F	p
(1) Temperatura (°C) (L)	109,7999	1	109,7999	3146,128	0,000318
Temperatura (°C) (Q)	167,6362	1	167,6362	4803,331	0,000208
(2) Cinzas (%) (L)	66,1608	1	66,1608	1895,724	0,000527
Cinzas (%) (Q)	25,6296	1	25,6296	734,372	0,001359
1L por 2L	38,8129	1	38,8129	1112,117	0,000898
Falta de ajuste	50,5732	3	16,8577	483,030	0,002067
Erro puro	0,0698	2	0,0349		
Erro total	458,6824	10			

Observa-se que todas as variáveis influenciam na resistência mecânica dos tratamentos realizados com a argila caulinítica e cinza de biomassa III, conforme a TABELA 29. Não é possível propor um modelo representativo para esta propriedade

pois apresenta falta de ajuste apesar do coeficiente de determinação ser de 89,0% (R^2).

Os dados de resistência mecânica foram plotados gerando a superfície representada na FIGURA 48, para visualizar o comportamento.

FIGURA 48 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E DIFERENTES PROPORÇÕES DE CINZA III E DE TEMPERATURAS



Da FIGURA 48, nota-se que as maiores resistências mecânicas foram obtidas nas maiores temperaturas com teor de cinza de biomassa III variando entre 8,53% até aproximadamente 24%. Verifica-se que ocorre uma diminuição das resistências mecânicas na faixa central de temperatura concomitantemente quando os teores de cinza de biomassa III se afastam do ponto central.

4.3 PRODUÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS POROSAS IDEAIS PARA FILTRAÇÃO

Através das equações geradas com o *software* Statistica 12, obteve-se os resultados que satisfazem as condições para que as membranas cerâmicas porosas suportem a pressão de operação durante a filtração com porosidade suficiente para ser utilizadas em microfiltração. Na TABELA 30 estão os valores das propriedades de

porosidade e resistência mecânica, indicando em qual concentração de cinza na composição e a temperatura.

TABELA 30 – VALORES TEÓRICOS DE POROSIDADE E RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS FILTRANTES

Membrana Filtrante	Variáveis codificadas		Variáveis reais		Porosidade (%)	Resistência (MPa)
	x ₁	x ₂	Temperatura (°C)	Cinzas (%)		
AVCI	-0,5	0	925	20	42,00	4,83
AVCII	0,3	0,5	965	25	39,28	5,02
AVCIII	-1	0,3	900	23	28,44	13,46
ABCI	0	0,3	1050	23	50,64	5,06
ABCII	0,2	0,3	1070	23	50,33	5,40
ABCIII	-0,6	0,3	990	23	37,10	7,87

LEGENDA: x₁ – variável codificada pelo PCC para temperatura; x₂ – variável codificada pelo PCC para a proporção de cinza na composição;

Foram feitos novos corpos de prova com as concentrações de cinzas indicadas na TABELA 30 e queimados nas temperaturas indicadas, obtendo os resultados ótimos, conforme a TABELA 31.

TABELA 31 – RESULTADOS MÉDIOS DE POROSIDADE E RESISTÊNCIA MECÂNICA NAS MEMBRANAS FILTRANTES FINAIS

Membrana filtrante	Porosidade (%)	Resistência (Mpa)
AVCI	34,20	7,96
AVCII	31,81	8,74
AVCIII	27,89	14,89
ABCI	50,26	5,49
ABCII	51,84	5,16
ABCIII	34,03	9,76

Ao comparar-se os resultados entre os otimizados através das equações obtidas pelo software Statistica 12 e os finais obtidos, verifica-se que para as membranas filtrantes vermelhos ocorre a variação considerável nos valores abaixo do esperado para a porosidade das membranas filtrantes vermelhas que contém as cinzas I e II, (-18,57% e -19,02%), respectivamente.

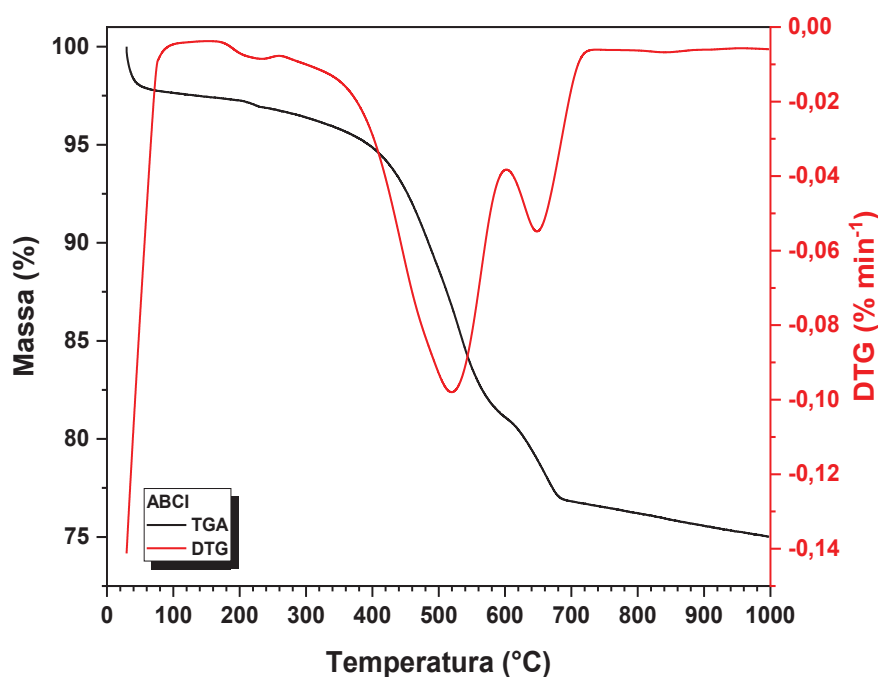
Quando compara-se os valores obtidos para a porosidade das outras membranas filtrantes verifica-se que ocorre variações menores, sendo de -1,93% na porosidade da membrana filtrante AVCI, de 0,75% na porosidade da membrana

filtrante ABCI, uma variação positiva de 3,00% na porosidade da membrana filtrante ABCII e -8,27% na porosidade obtida na membrana filtrante ABCIII.

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MEMBRANAS FILTRANTES

Os minerais argilosos são constituintes importantes das argilas usadas como matéria-prima para a produção de tijolos, azulejos e tubos de argila queimados. O estudo das reações termoquímicas resultantes da queima das composições das membranas filtrantes desenvolvidas foi realizado pelos métodos de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA).

FIGURA 49 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZA I



As curvas DTA das todas as seis composições têm os mesmos eventos térmicos a baixas temperaturas, de 25°C (meio laboratorial) à temperatura de 165 °C – 194 °C é característica da evaporação da água livre no espaço dos poros das amostras ou da água fracamente ligada a partículas sólidas das misturas iniciais. Os valores de perda de massa (P.M., %) dos primeiros eventos térmicos das cerâmicas variam entre 2,37 – 6,16%.

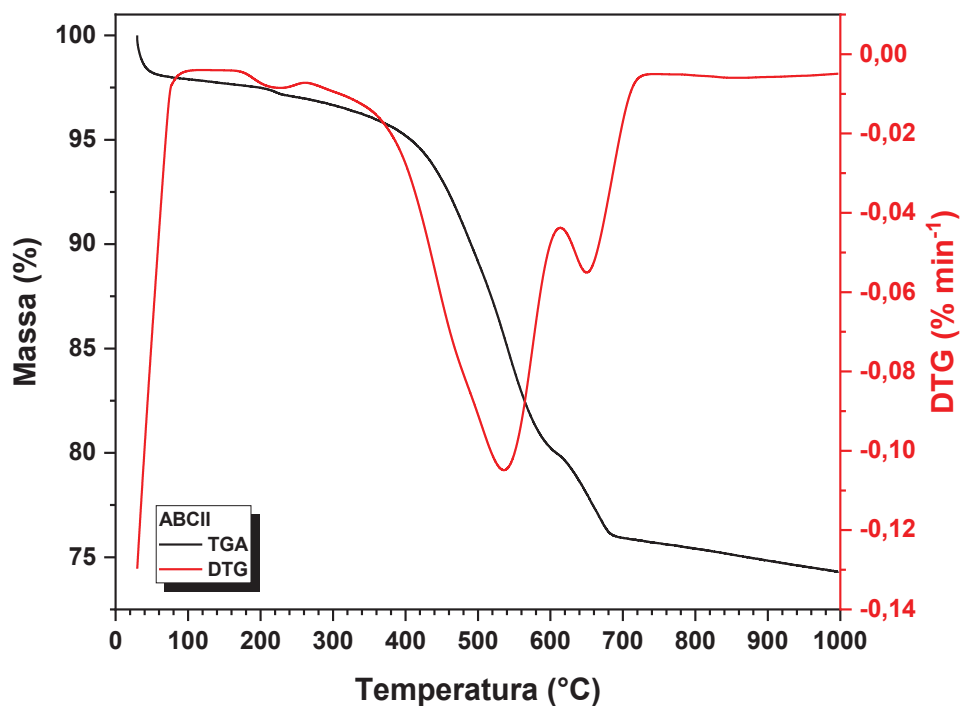
O segundo evento térmico das todas as curvas de DTA entre 165 °C e 309 °C caracteriza a liberação de água fortemente ligada nas estruturas cristalinas de zeolita (BROWN e GALLAGHER, 2007), o mineral com composição química inconsistente ($x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Os principais elementos químicos de todas as cerâmicas desenvolvidas são SiO_2 (46,9 - 60,2%) e Al_2O_3 (19,7 – 23,7%). Um dos quatro principais minerais da argila caulínica usada nas cerâmicas ABCI, ABCII e ABCIII, SiO_2 , apresentado principalmente na forma de um mineral quartzo (FIGURA 55, FIGURA 56 e FIGURA 57) termicamente estável, mas quando aquecido a uma temperatura de cerca de 900 °C – 1000 °C, se modifica em cristobalita SiO_2 . Na composição química das argilas quando ocorre a perda de moléculas cristalizadas de água e se transforma à temperatura de 200 °C – 250 °C em gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ e começa a perder moléculas cristalizadas de água e se transforma em boemita $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (BROWN e GALLAGHER, 2007). Com aquecimento adicional, a boemita passa para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que por sua vez passa para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Segundo muitos pesquisadores, a transformação do gibbsite em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é um processo mais complexo e ocorre em várias outras fases intermediárias.

TABELA 32 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEMBRANAS FILTRANTES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Amostra	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	K_2O (%)	MgO (%)	CaO (%)	TiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	P.F. (%)
AVCI	56,5	21,8	10,7	4,3	2,3	1,5	1,1	0,5	0,9
AVCII	57,2	21,2	11,0	4,3	2,2	1,5	1,1	0,5	0,6
AVCIII	46,9	19,7	10,4	6,1	3,6	7,4	1,5	1,1	2,2
ABCI	60,2	23,6	2,4	1,6	4,2	5,1	1,3	0,4	0,9
ABCII	60,0	23,7	2,3	1,5	4,3	5,2	1,3	0,5	0,6
ABCIII	50,2	22,0	2,8	3,7	5,4	10,4	1,6	1,0	1,9

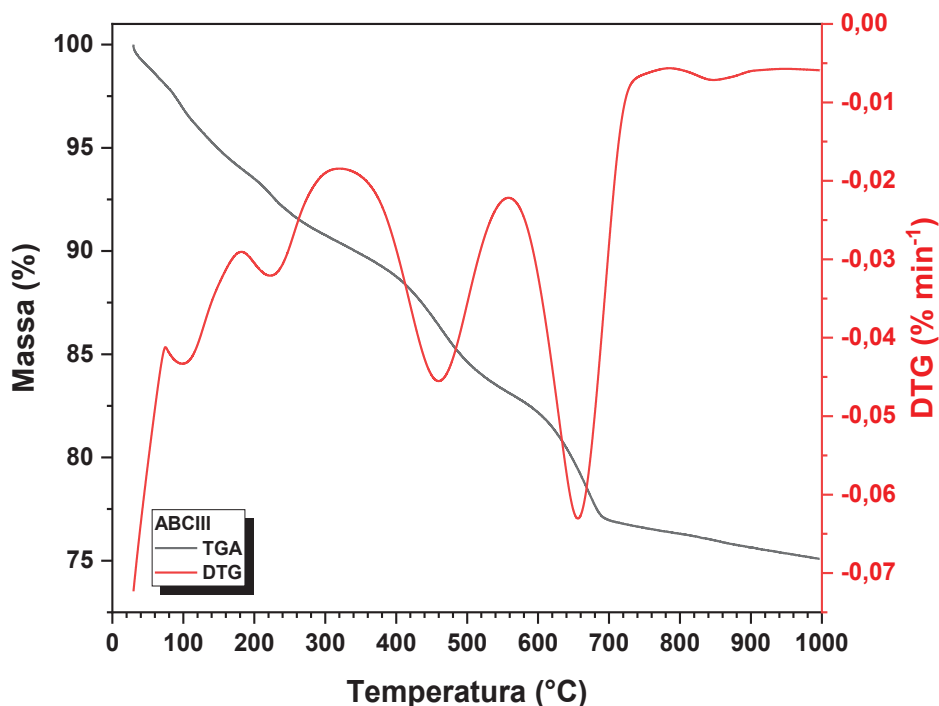
A análise térmica (TGA) indicou um pico de desidratação muito amplo, interpretado como dois picos de desidratação anteriores e mal resolvidos, aparentemente a 470 °C e 560 °C, com base na comparação com a pirofilita. Este resultado sugere que a desidroxilação não é um processo homogêneo (GUGGENHEIM e CHANG e KOSTER, 1987). Os valores de perda de massa deste evento térmico variam nas cerâmicas entre 0,42 e 3,07%.

FIGURA 50 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZA II



O terceiro evento térmico das composições ABCI, ABCII e ABCIII variam entre 245 °C e 562 °C o que caracteriza a conhecida destruição térmica da rede cristalina da caulinita $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ causada pela liberação de água da estrutura na faixa de 550 °C – 600 °C.

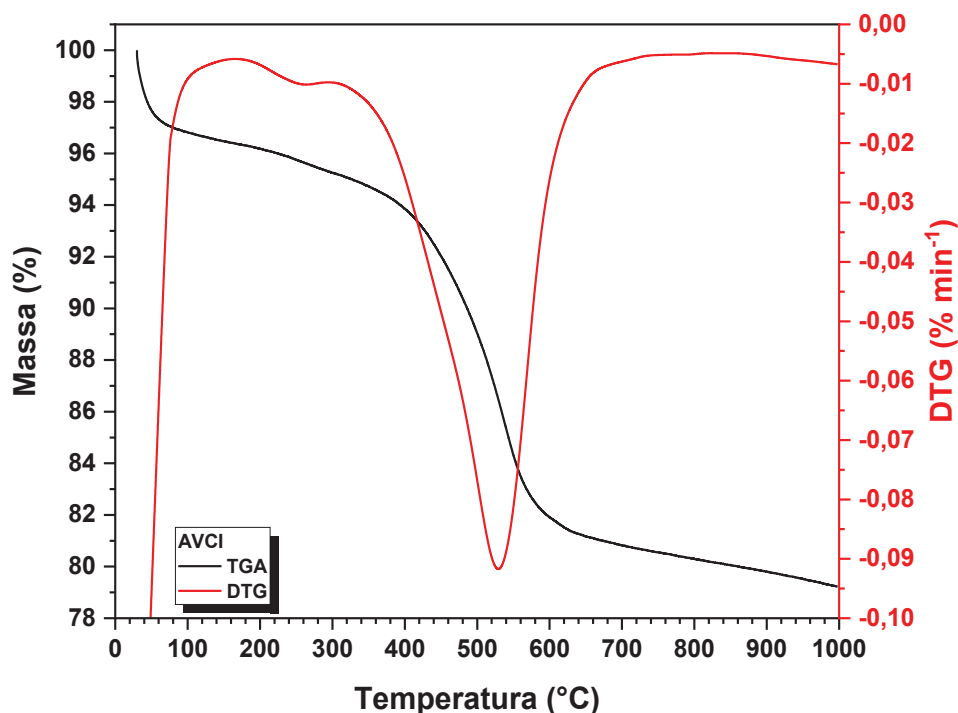
FIGURA 51 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZA III



O terceiro evento térmico nas composições AVCI, AVCII e AVCIII ocorre entre 300 °C até 650 °C também é perda de água da muscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Este processo ocorre em uma faixa de temperatura prolongada, sem eventos discretos, resultando em perda significativa de peso assim também verificado por BARLOW e MANNING (2013). A decomposição térmica da muscovita é dominada pela presença inicialmente dos três tipos de folhas que compõem a estrutura de mica em camadas.

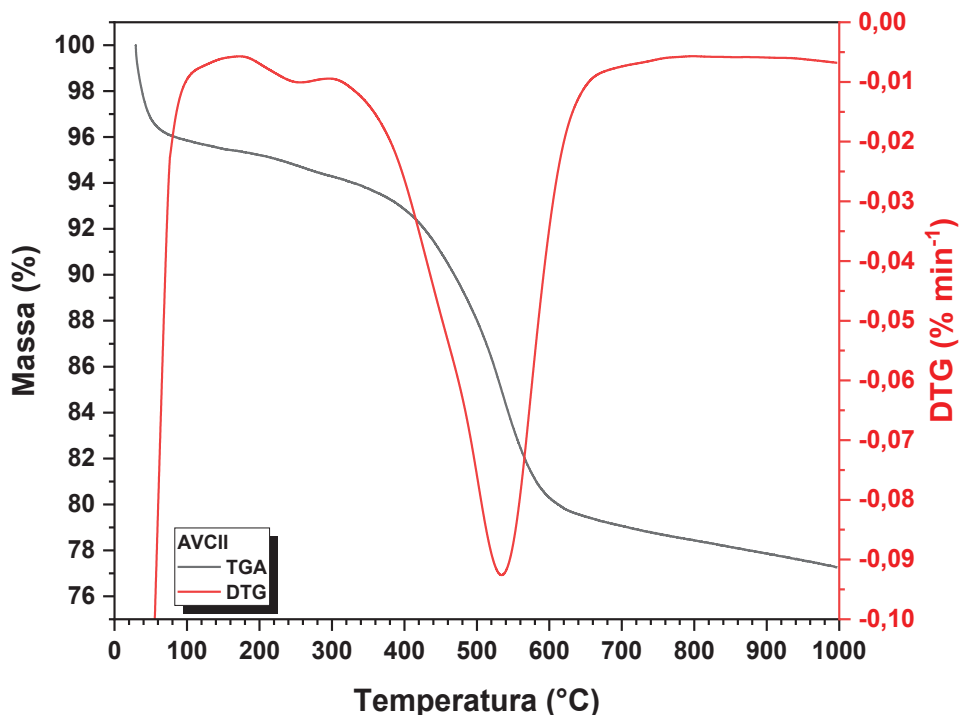
Outro componente importante da argila ilita magnésioferrita Fe_2MgO_4 permanece inerte termicamente até a temperatura de 790 °C, na qual começa a fusão.

FIGURA 52 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA I



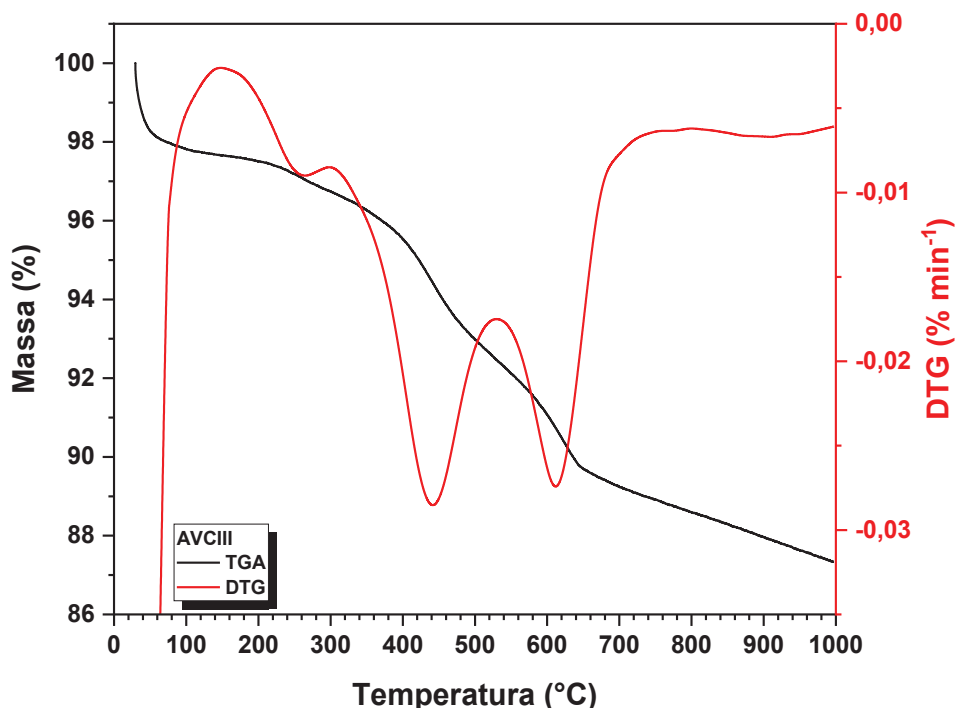
O quarto evento térmico entre 562 °C e 785 °C das cerâmicas brancas pertence ao processo de completa decomposição (destruição) térmica das redes cristalinas de dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e caolinita um das maiores minerais de argila caulinitica com perda de massa 4,10% – 6,72%. De acordo com os dados de BELOUSOV *et al.* (2015) a temperaturas da ordem de 800 °C e superiores, a dolomita e magnesita se decompõem completamente em óxido de magnésio MgO e cálcio CaO e dióxido de carbono CO_2 .

FIGURA 53 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA II



Entre 453 °C e 600 °C ocorre a perda de água da estrutura da illita (desidratação da illita) (SILVA, 2012). Os resultados das pesquisas de WATTANASIRIWECH *et al.* (2009) demonstraram o tamanho mais fino das partículas de illita, a localização na matriz e o alto teor de potássio (K) com menor ponto de fusão permitam servir como um excelente agente de fusão para os corpos de prova. Por isso o illita tem sido amplamente utilizada como material fluxo principalmente nas indústrias cerâmicas. A illita transformada em sericita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ abaixo de 800 °C, e em mulita em torno de 1100 °C. A maioria dos cristais de mulita no corpo crescidos com taxa de crescimento mais rápida e tamanho 1–2 μm . O encolhimento por queima mostrou que a densificação deste corpo deveria começar em torno de 900 °C.

FIGURA 54 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA III



Na quinta faixa de temperatura 708 °C – 1000 °C a perda de massa das cerâmicas brancas varia entre 1,29% e 1,75% e das vermelhas entre 1,64% e 2,21%. Tais valores baixos são explicados por composições minerais (FIGURAS 48 – 53) destes materiais - mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), microcline (KAlSi_3O_8), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), hematita (Fe_2O_3), magnesioferrita (Fe_2MgO_4) e quartzo (SiO_2) quimicamente inertes na faixa dessas temperaturas. Os valores podem ser explicados por alguns processos de interação química entre grande quantidade das componentes amorfas destas cerâmicas (DASGUPTA e TIWARI, 2016).

As cerâmicas vermelhas têm menor perda de massa total durante a queima (1,64% - 2,21%) do que as cerâmicas brancas (24,92% - 25,70%). Isso confirma um ativo e intenso processo de reconstrução nas estruturas das matérias primas durante a interação química entre os componentes das matérias primas durante a queima das cerâmicas brancas.

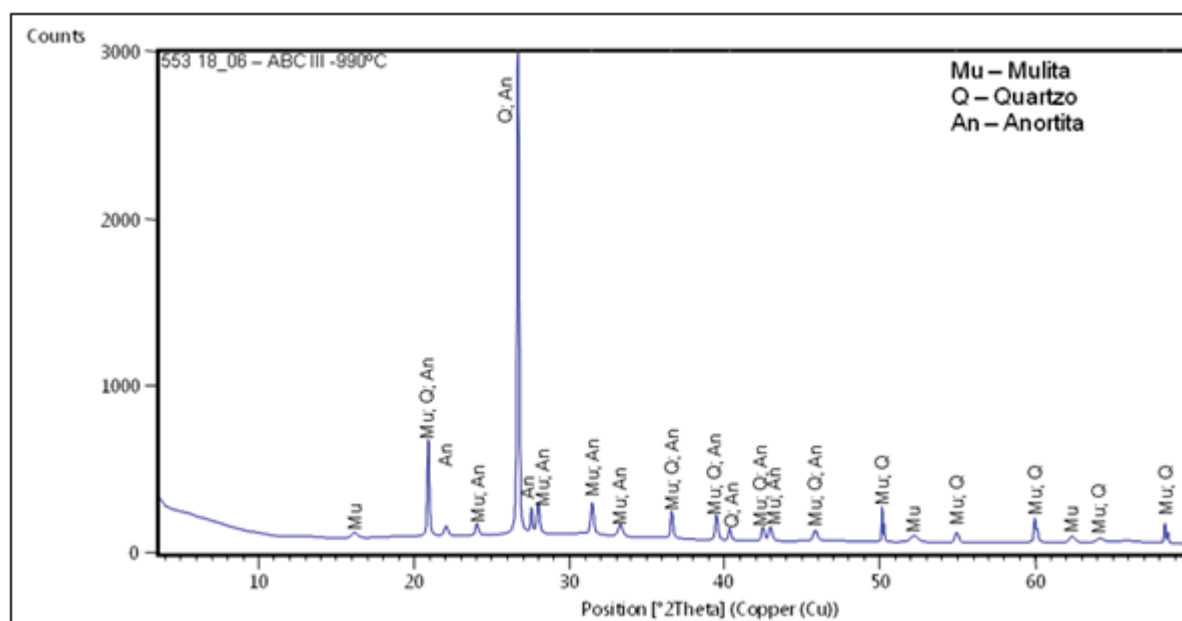
Em todas as análises termogravimétricas realizadas nos materiais cerâmicos, as maiores perdas de massa ocorreram no terceiro evento térmico que ocorreram na faixa de temperatura entre 245 °C e 654 °C, de onde pode-se afirmar que além das mudanças ocorridas nos argilominerais existentes nos materiais, também ocorre a perda de massa devido a decomposição térmica da matéria orgânica tanto das argilas

como das cinzas incorporadas as composições. O que vem corroborar com os resultados obtidos por RIBEIRO (2017) que afirma que a maior perda de massa de 20% ocorrida na faixa de temperatura 275 °C – 600 °C.

4.4.1 Composição Mineralógica das Membranas Filtrantes Brancas

Para identificar as fases cristalinas existentes nas membranas filtrantes, foram realizadas análises de difração de raios-x (DRX). Foram gerados os difratogramas que estão representados na FIGURA 55, FIGURA 56 e FIGURA 57, onde são apresentados os principais argilominerais que foram identificados nas membranas filtrantes produzidos com argila caulínítica e cinzas de biomassa I, II e III.

FIGURA 55 – DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULÍNÍTICA E CINZA III



variações entre as temperaturas de queima – apenas por 60 °C e 20 °C; portanto, a resistência da cerâmica aumenta ligeiramente, mantendo sua principal característica, capacidade de filtração.

O aumento na intensidade das reflexões de anortita é visível na intensidade dos picos livres de coincidência com os picos de outros minerais com valores de ângulo $2\Theta = 22,02^\circ$ e $24,01^\circ$.

Além disso, aparecem novos picos de anortita na temperatura 1050 °C com $2\Theta = 44,73^\circ$ com intensidade 0,71% e aumenta até 0,90% na temperatura 1070 °C, que não foram detectados a uma temperatura de 990 °C.

A semelhante síntese de novas quantidades de mulita é visível devido ao crescimento dos valores de intensidade de seus picos livres de coincidência com os picos de outros minerais nos ângulos $2\Theta = 52,16^\circ$ e $62,28^\circ$.

Na queima realizada em 1050 °C aparece um pico de mulita com ângulo $2\Theta = 55,72^\circ$ com intensidade 0,56%, cujo cresce até 0,68% após a queima da cerâmica a 1070 °C. O crescimento de novas quantidades de quartzo ou aperfeiçoamento das suas estruturas pode ser claramente visto devido ao aumento na intensidade dos picos de quartzo livres de coincidência nos ângulos de rotação do contador com $2\Theta = 54,89^\circ$ e $59,96^\circ$.

A coincidência dos picos cristalinos de mulita e anortita foi registrada no ângulo $2\Theta = 35,28^\circ$ com intensidade 2,75%, com crescimento dele até 4,16% após a queima com temperatura de 1070 °C.

Existem as coincidências de anortita com quartzo ($2\Theta = 20,89^\circ - 40,31^\circ$ e $45,80^\circ$), de mulita com anortita ($2\Theta = 33,25^\circ$ e $42,45^\circ$), mulita com quartzo ($2\Theta = 50,12^\circ$ e $68,32^\circ$).

O mesmo crescimento de intensidades é marcado nos picos com coincidências de todos os três minerais nas cerâmicas com $2\Theta = 36,59^\circ$ e $39,46^\circ$.

4.4.2 Composição Mineralógica das Membranas Filtrantes Vermelhas

Para a determinação da composição mineralógica dos materiais cerâmicos vermelhos, foi utilizado a análise de difração de raios-X, gerando os difratogramas expostos na FIGURA 58, FIGURA 59 e FIGURA 60.

FIGURA 58 – DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA III

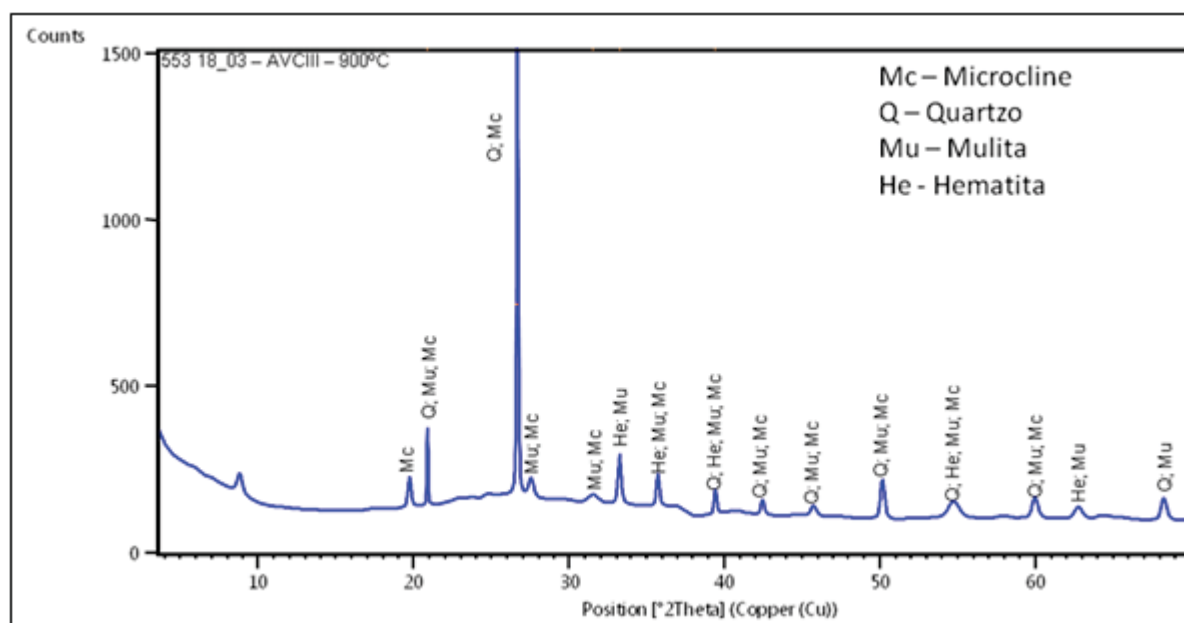


FIGURA 59 – DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA I

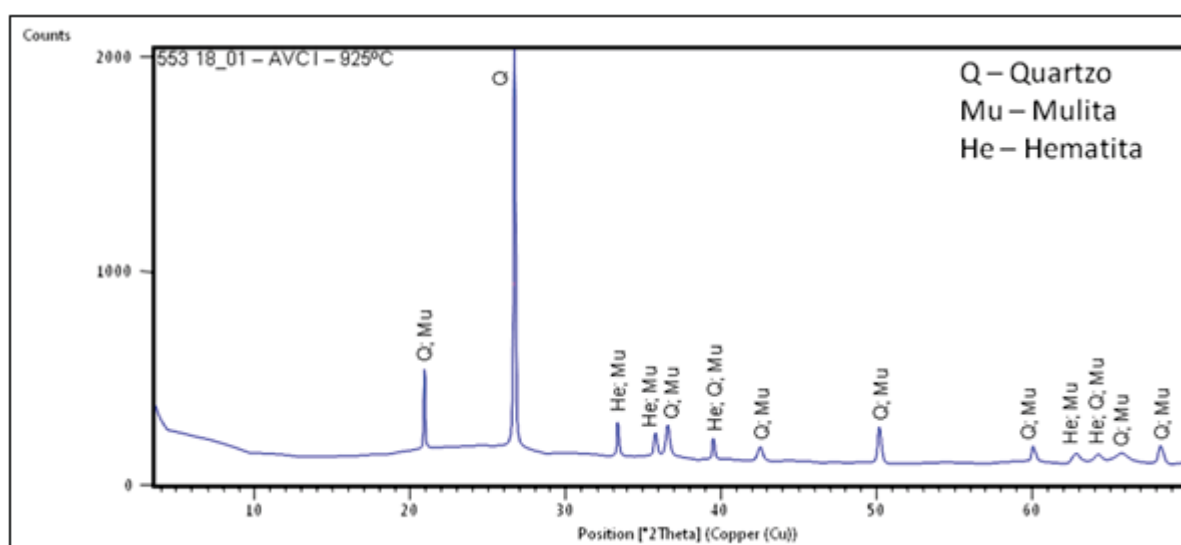
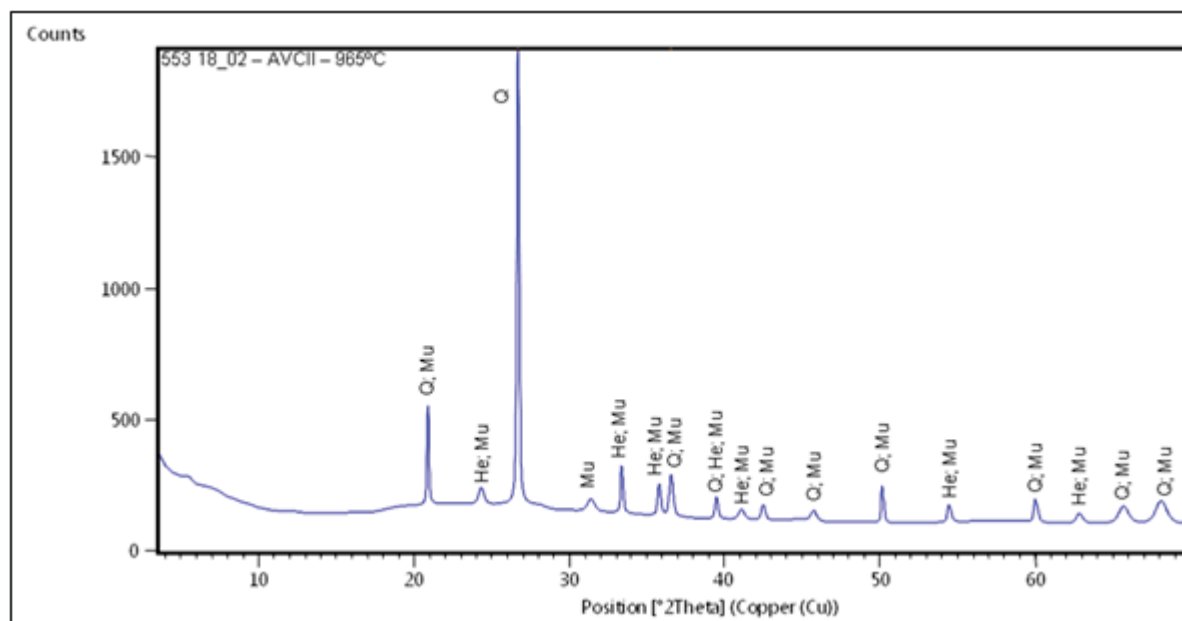


FIGURA 60 – DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA II



A comparação das posições e intensidades dos picos cristalinos das cerâmicas AVCI, AVCII e AVCIII após de queima nas temperaturas em 900 °C, 925 °C e 965 °C, respectivamente, demonstra o desaparecimento das reflexões de microclina com ângulos de $2\Theta = 8,79^\circ - 19,71^\circ$ e $27,51^\circ$ nos difratogramas de Raios-X após a queima com temperaturas 925 °C e 965 °C. Isso significa a destruição das redes cristalinas de microclina com transferência de átomos liberados deles na fase amorfa de cerâmicas ou para síntese de quantidade adicional dos três outros minerais restantes (hematita, mulita e quartzo) de cerâmica AVCIII durante de queima em 925 °C e 965 °C.

Em contrário às cerâmicas de argila caulínica, quase todos os picos cristalinos tem coincidência de dois minerais depois da queima nas temperaturas 925 °C e 965 °C. Excluindo desta regra o pico de $2\Theta = 26,64^\circ$ de quartzo com intensidade constantemente 100%, usando como padrão de intensidades de todos os outros picos; outro pico sem coincidência com outros minerais pertence a mulita com ângulo $2\Theta = 31,49^\circ$, o qual aumenta sua intensidade de 1,54% até 2,35% só depois de queima em 965 °C.

O crescimento de intensidades de todos outros picos cristalinos confirma os processos de sínteses deles ou aperfeiçoamento das estruturas cristalinas com aumento da temperatura de queima.

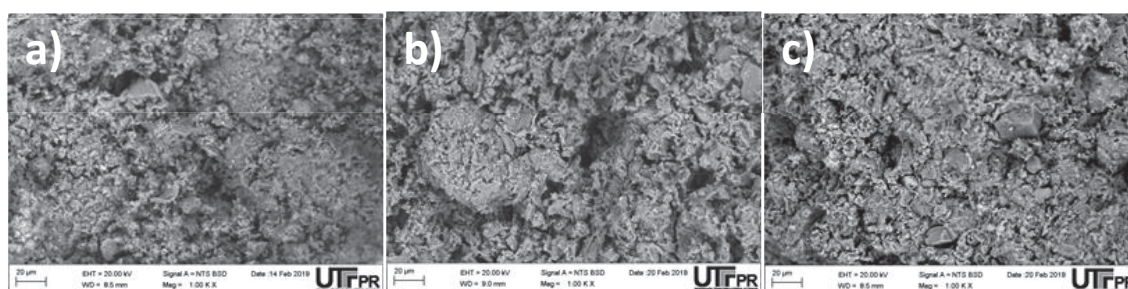
As mudanças dos valores nas escalas máximas das intensidades dos difratogramas de Raios-X nos compósitos de argila ilita e cinzas têm completa repetição: 1500 pulsos por segundo no DRX AVCIII de 900 °C aumentando até 2000 pulsos por segundo no DRX AVCI de 925 °C e diminui um após de queima de AVCII em 965 °C. Isso significa aumento de fase cristalina depois da queima em 925 °C e início do aumento na fase amorfa após a queima em 965 °C.

4.5 MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS FILTRANTES

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Materiais Produzidos com Argila Ilita e Cinzas

Para observar a morfologia dos materiais cerâmicos produzidos, foram geradas micrografias que estão nas FIGURA 61.

FIGURA 61 – MICROGRAFIAS DAS MEMBRANAS FILTRANTES DE ARGILA ILITA E CINZAS



LEGENDA: a) micrografia da membrana filtrante com argila ilita com cinza de biomassa I; b) micrografia da membrana filtrante com argila ilita com cinza de biomassa II; c) micrografia da membrana filtrante com argila ilita com cinza de biomassa III. Todas com ampliação de 1000x.

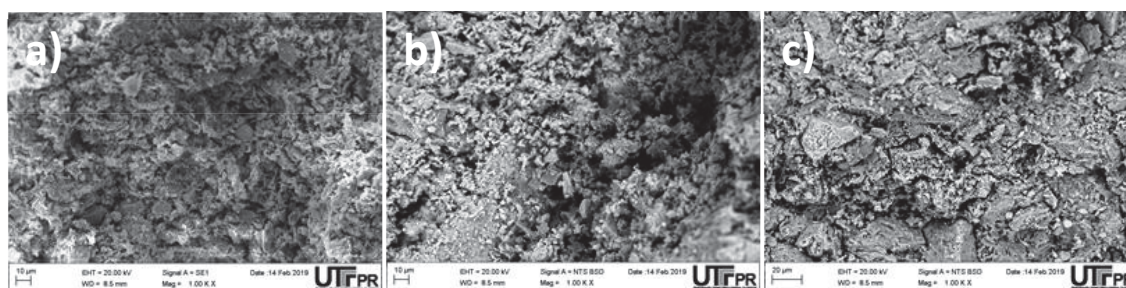
Ao observar as micrografias pode-se afirmar que os poros são os pontos escuros nas imagens, verifica-se que os formatos e quantidades variam consideravelmente entre as AVCI, AVCII quando comparado com a AVCIII. Pode-se ser afirmado que as cerâmicas produzidas nas condições a) e b) na FIGURA 61 são mais favoráveis à formação de poros quando comparada com a c). O que pode ser justificado pelas composições químicas das cinzas envolvidas nas composições, pois como a cinza III tem uma concentração maior dos elementos químicos que são considerados fundentes, nestas condições o material cerâmico produzido com a cinza

III tem maior resistência mecânica, porém com porosidade menor, quando comparado com os materiais cerâmicos produzidos com cinza I e cinza II.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Materiais Produzidos com Argila caulinitica e Cinzas

Para realizar a comparação morfológica entre os materiais cerâmicos produzidos com a argila caulinitica e cinzas, foram geradas as micrografias que estão na FIGURA 62.

FIGURA 62 – MICROGRAFIAS DAS MEMBRANAS FILTRANTES DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZAS



LEGENDA: a) micrografia da membrana filtrante com argila caulinitica com cinza de biomassa I; b) micrografia da membrana filtrante com argila caulinitica com cinza de biomassa II; c) micrografia da membrana filtrante com argila caulinitica com cinza de biomassa III. Todas com ampliação de 1000x.

Observa-se nas micrografias da FIGURA 62 que a quantidade de estruturas minerais formadas na amostra c) é maior e estão mais unidas, quando comparadas com as amostras a) e b). Conclui-se que a amostra c) é menos porosa dentre elas consequentemente mais resistente, confirmando os resultados apresentados na TABELA 27.

4.6 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE POROS

Para a determinação do tamanho dos poros nas membranas filtrantes produzidos, foi adotado o software livre ImageJ.

Através do emprego de filtros sobre a micrografia (MEV) das amostras, gerando-se novas imagens, selecionando algumas opções, gera-se um banco de

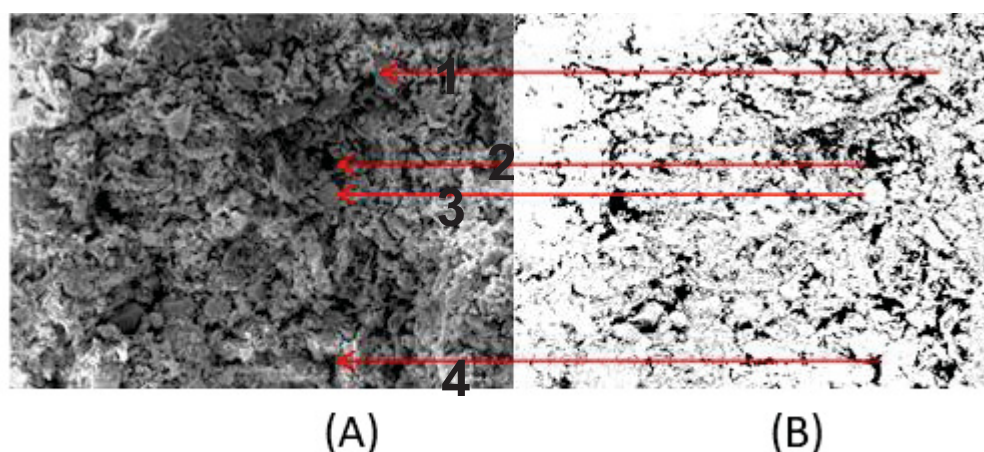
dados onde obtém-se como resultados finais os tamanhos médios dos poros na amostra analisada.

MARTIN *et al.* (2013), utilizaram-se do software ImageJ e do método integrador de área foliar para comparar os resultados por eles apresentados, na cultura de feijão. Após analisar os resultados obtidos, concluíram que o software ImageJ pode ser utilizado como substituto ao método integrador de área foliar.

Outros trabalhos envolvendo a caracterização ou determinação dos tamanhos de poros ou de grãos em materiais cerâmicos foram conclusivos em aceitar os resultados apresentados pelo software ImageJ (MARCOMINI e SOUZA (2011); GARCIA, 2017; ARAÚJO *et al.*, 2016; ROCHA, 2015; RODRIGUES *et al.*, 2013).

Seguem as micrografias originais e as imagens trabalhadas com os filtros do ImageJ.

FIGURA 63 – MICROGRAFIA PRESENTATIVA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA CAULINÍTICA E CINZA E IMAGEM GERADA PELO IMAGEJ



Na FIGURA 63 as retas 1 e 3 verifica-se que são áreas onde caso exista porosidade, seja muito pequena ($<< 0,1\mu\text{m}$), pois quando fazemos o tratamento da imagem no software ImageJ, os pontos que não tem porosidade ficam na coloração branca (imagem B), e foi verificado nas retas 2 e 4, que estão relacionadas com poros, logo, na imagem gerada ficamos com uma coloração escura.

Após a aplicação dos filtros, foi gerado uma tabela contendo dados sobre a imagem gerada pelo ImageJ, esta tabela foi transcrita no Excel de onde foi realizado o cálculo para o diâmetro médio de poro, com os resultados apresentados na [TABELA 33](#) e [TABELA 34](#).

TABELA 33 – DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS NAS MEMBRANAS FILTRANTES BRANCAS

Membrana filtrante	Diâmetro médio dos poros (μm)
ABCI	1,24
ABCII	1,18
ABCIII	2,45

O mesmo procedimento foi adotado para a determinação dos tamanhos de poros médios nas membranas filtrantes vermelhos.

FIGURA 64 – MICROGRAFIA DA MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA E CINZA III, IMAGEM GERADA PELO IMAGE J

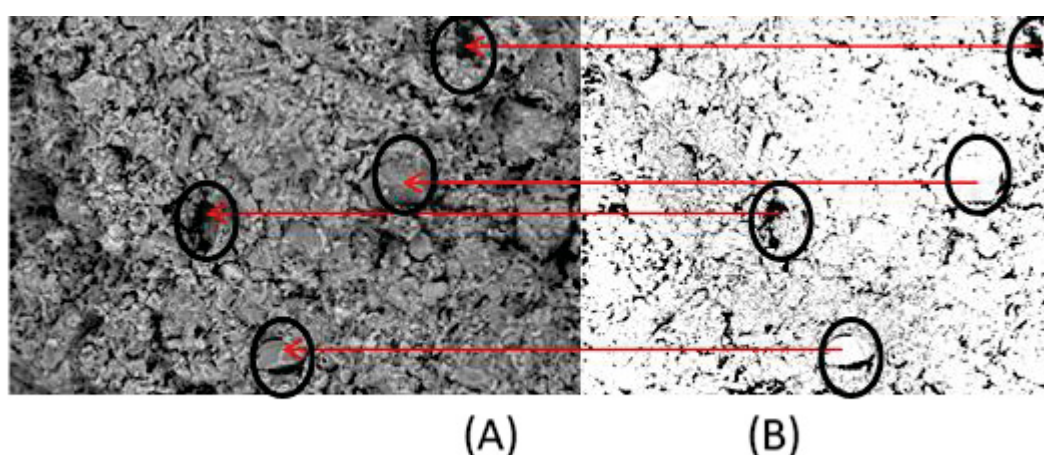


TABELA 34 – DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS NAS MEMBRANAS FILTRANTES VERMELHAS

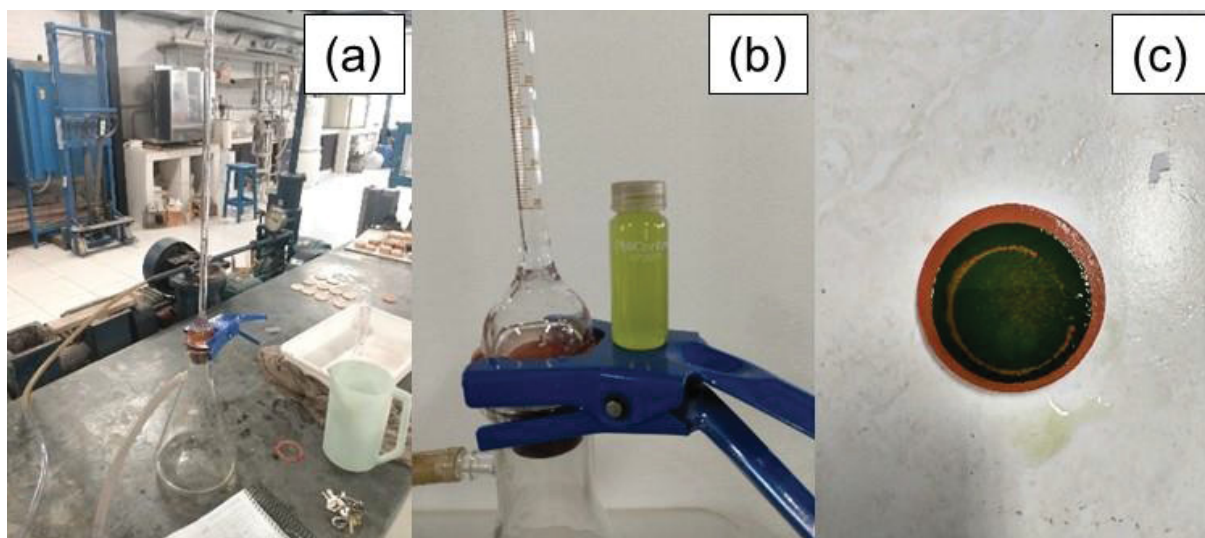
Membrana filtrante	Diâmetro médio dos poros (μm)
AVCI	1,43
AVCII	1,28
AVCIII	1,15

Como pode-se verificar através de todas as imagens geradas, tem-se poros muito pequenos ($\ll 0,1\mu\text{m}$) e poros grandes, foram desconsiderados poros com tamanho menores que $0,1\mu\text{m}$.

4.7 ENSAIOS DE MICROFILTRAÇÃO

Na FIGURA 65 estão dispostas as imagens dos aparelhos utilizados para a realização dos ensaios de microfiltração.

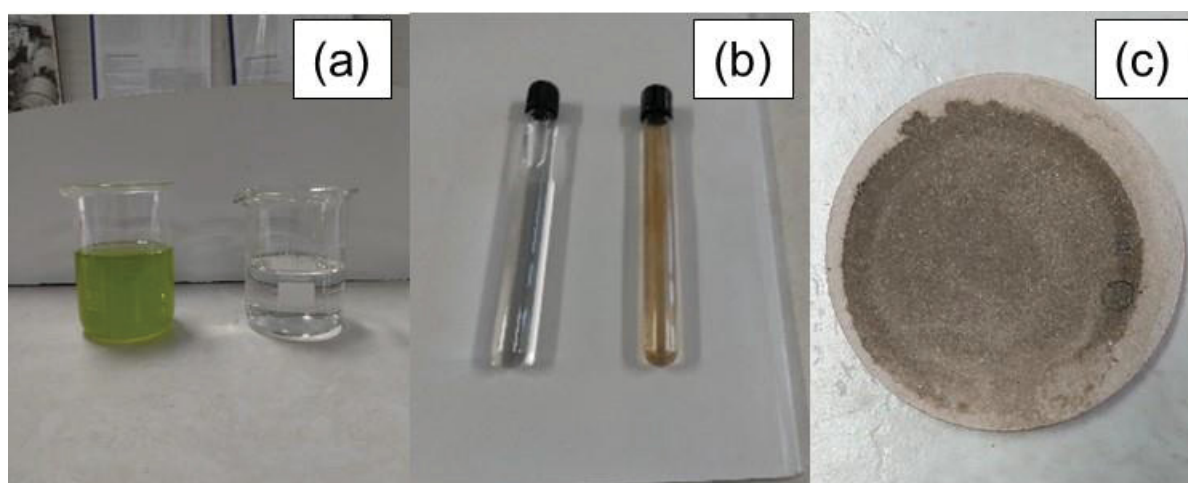
FIGURA 65 – APARELHOS PARA EXECUTAR OS ENSAIOS PRELIMINARES



LEGENDA: Equipamento para filtração (a); solução de microalga (b); membrana filtrante após a filtração de microalga (c).

Na FIGURA 66 estão imagens dos materiais utilizados na microfiltração.

FIGURA 66 - ENSAIOS PRELIMINARES DE FILTRAÇÃO



LEGENDA: (a) Solução de microalgas antes e após a filtração, (b) emulsão água/petróleo antes e após filtração e (c) membrana filtrante após a filtração da emulsão água/petróleo.

Os resultados preliminares para a filtração da emulsão água/petróleo estão na TABELA 35 e para a filtração da solução com microalgas estão na TABELA 36.

TABELA 35 – ENSAIO DE FILTRAÇÃO COM EMULSÃO ÁGUA/PETRÓLEO NA MEMBRANA FILTRANTE BRANCA COM CINZA I

	ABC I – 1	ABC I – 2
NTUi	87,8	183,00
NTUf	3,4	3,32
Retenção (%)	96,1	98,2

Os valores da TABELA 35 são referentes a média de três valores obtidos experimentalmente e vem de acordo com valores obtidos por NANDI *et al.*, (2010) que utilizou argila caulinitica com aditivos, por processo de compactação e resultado de 98,4% de retenção; EMANI *et al.*, (2014) que utilizou argila compactada em formato de disco e obteve valores de retenção entre 88,4 e 98,5%; VASANTH *et al.*, (2013) também trabalhou com argila caulinitica por compactação em formato de disco com resultados médios de retenção de 87%.

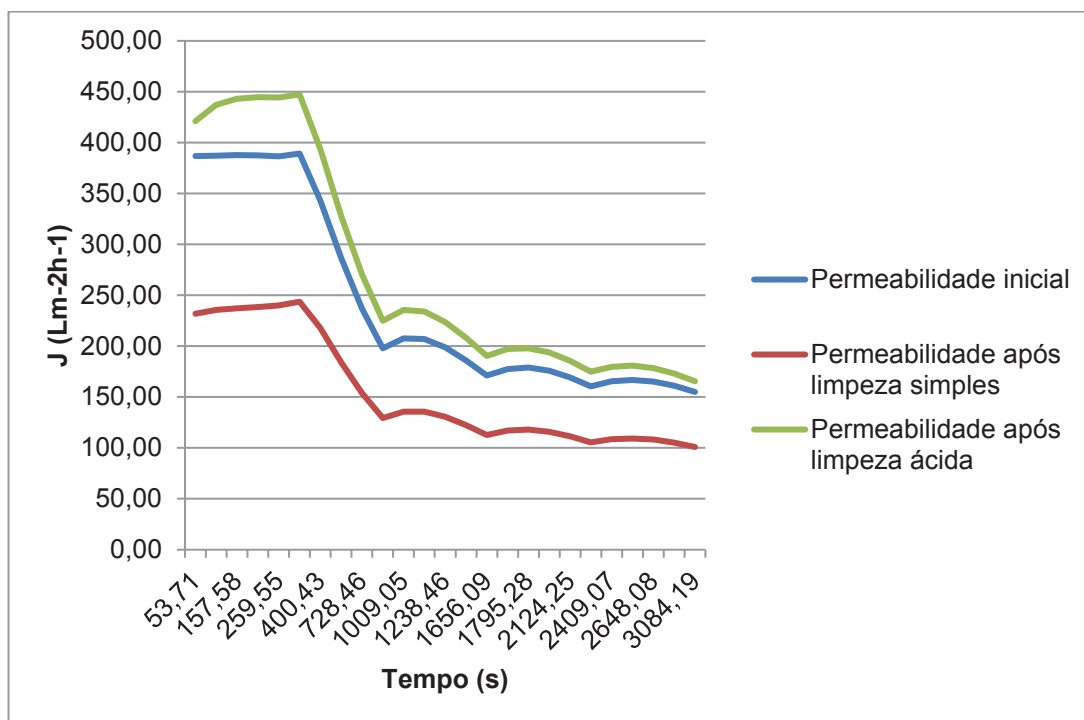
Na TABELA 36 os valores médios de retenção estão próximos dos valores obtidos por HENRIQUES (2017).

TABELA 36 – ENSAIO DE FILTRAÇÃO COM SOLUÇÃO DE MICROALGAS

	AVC I - 1	AVC I - 2
NTUi	298,7	293,3
NTUf	0,9	1,2
Retenção (%)	99,7	99,6

Na FIGURA 67 e FIGURA 68 estão as curvas características para permeabilidade e filtração sob vácuo de 550 mm Hg.

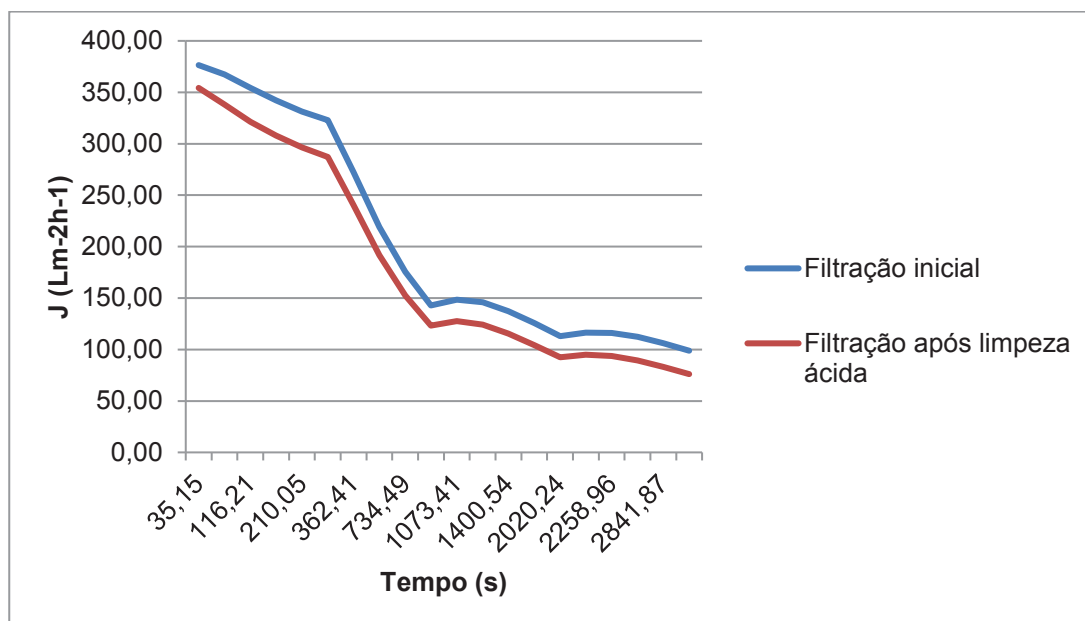
FIGURA 67 – PERMEABILIDADE COM MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA COM CINZA II – AMOSTRA 2



Da FIGURA 67 nota-se três curvas com o mesmo comportamento para permeabilidade, inicialmente foi feito teste de permeabilidade filtrando-se apenas água pela membrana, sob vácuo de 550 mm de Hg. A filtração da solução de microalgas ocorreu como mostrado na FIGURA 68 e após feita uma limpeza simples, somente com água, verifica-se que foram obtidos menores para o fluxo do permeado (J), pois, isso é possível devido a entupimento das camadas iniciais de poros nas paredes da membrana filtrante.

Então, optou-se por fazer uma limpeza ácida (solução 0,1N de ácido clorídrico), e comprovou que além de limpar bem os poros, provavelmente houve um desgaste da membrana filtrante, melhorando assim a permeabilidade com água. Quando foi feita nova filtração com solução de microalgas houve uma diminuição no fluxo do permeado (J).

FIGURA 68 – FILTRAÇÃO DE SOLUÇÃO DE MICROALGAS EM MEMBRANA FILTRANTE DE ARGILA ILITA COM CINZA I – AMOSTRA 2



Os resultados apresentaram a possibilidade da utilização das membranas filtrantes de cerâmica em microfiltração. Tanto os materiais produzidos com argila caulinita e cinzas como os produzidos com argila ilita e cinzas.

5 CONCLUSÕES

A composição mineralógica da amostra cinzas I apresentou o quartzo (SiO_2) e dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ como principais minerais. Na amostra de cinzas II, a presença de quartzo (SiO_2). Na amostra de cinza III a calcita (CaCO_3) foi o principal mineral e também foram encontrados os minerais magnésita (MgCO_3), hematita (Fe_2O_3), periclásio (MgO) e com conteúdo muito baixo de quartzo (SiO_2).

Os resultados das análises indicaram a presença de material orgânico, com teor variando de 11 até 46%, no resíduo da combustão da madeira em caldeiras. A presença de material orgânico em resíduos de caldeiras possibilita ser o agente formador de poros em misturas com argilas.

Verificou-se a presença de minerais magnesioferrita (Fe_2MgO_4), muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) e quartzo (SiO_2) no argilomineral Ilita e a caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, quartzo (SiO_2) e zeólita (SiO_2) com elevado teor de materiais amorfos na caulinitica.

As membranas filtrantes no formato de discos apresentaram características aceitáveis para a realização dos ensaios de microfiltração.

As membranas cerâmicas com ilita na composição que apresentaram melhores resultados foram queimadas nas temperaturas 925, 965 e 900 °C com teor das cinzas 20, 25 e 23%, apresentando de resistência mecânica 7,96, 8,74 e 14,89 MPa e porosidade de 34,20, 31,81 e 27,89%, respectivamente. E as membranas cerâmicas com caulinitica queimadas nas temperaturas 1050, 1070 e 990 °C com teor das cinzas 23% tiveram valores de resistência 5,49, 5,16 e 9,76 MPa e porosidade 50,26, 51,84 e 34,03%.

As membranas filtrantes cerâmicas desenvolvidas demonstraram que as etapas de transformação dos minerais iniciais ocorrem durante o aumento das temperaturas de queima das misturas entre as matérias-primas. No final dos processos termoquímicos as redes das estruturas cristalinas das matérias primas foram dissociadas com síntese dos novos minerais, tais como mulita e anortita, em cerâmicas com caulinitica e cinzas ou com síntese de mulita, hematita e microclínio nos materiais cerâmicos produzidos com ilita e cinzas.

Os ensaios de microfiltração apresentaram resultados de 99,6% de retenção com microalgas e de 96,1% de retenção utilizando a emulsão petróleo/água.

Conclui-se que as cinzas de biomassa de base florestal, com a presença de material orgânico pode ser empregada na produção de poros em materiais cerâmicos.

REFERÊNCIAS

ABAF. Associação Baiana das Empresas de Base Florestal. Disponível em: <<http://www.abaf.org.br/produtos/biomassa-florestal/>>. .

ABCERAM. Associação Brasileira de Cerâmica. Disponível em: <<https://abceram.org.br/>>. .

AGUIAR, C. M. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo aspergillus niger**, 2010. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Disponível em: <[file:///C:/Users/User/Downloads/Caroline Mariana de Aguiar.pdf](file:///C:/Users/User/Downloads/Caroline%20Mariana%20de%20Aguiar.pdf)>. .

ALEKSEEV, K. **Hazardous bauxite residue, blast furnace slag, and foundry sand application as the main components for environmentally friendly red ceramics production.**, 2017. Federal University of Technology.

AMBRÓSIO, M. C. R.; DA SILVA, F. T.; FH, J. D. Blocos Cerâmicos de Alta Porosidade. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 4, p. 40–46, 2004.

ANEEL. Atlas de energia elétrica. Disponível em: <[http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf)>. Acesso em: 18/11/2019.

APRE, S. Estudo setorial. Disponível em: <https://www.apreflorestas.com.br/wp-content/uploads/2018/02/Estudo-Setorial-2018_APRE.pdf>. Acesso em: 19/12/2019.

ASQUER, C.; CAPPAL, G.; DE GIOANNIS, G.; et al. Biomass ash reutilisation as an additive in the composting process of organic fraction of municipal solid waste. **Waste Management**, 2017.

ASSIS, R. S.; H.D.; CEP, C. I.; et al. STUDY OF EFFECTS FROM THE ADDITION OF POLYMER ON THE COMPRESSION RESISTANCE IN BULK USED IN THE CERAMIC INDUSTRY. **Materials Science**, 2005. Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/STUDY-OF-EFFECTS-FROM-THE-ADDITION-OF-POLYMER-ON-IN-Ricardo-Assis/92bebd197cbd2465d67c7bc937488fdde3006406>>. .

BABCOCK; WILCOX. Energia de Biomassa. Disponível em: <<https://www.babcock.com/industry/renewable-biomass-biofuels>>. Acesso em: 16/8/2019.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELÍU, C.; et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 2001.

BARLOW, S. G.; MANNING, D. A. C. Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica. **British Ceramic Transactions**, v. 98, n. 3, p. 122–126, 2013. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/096797899680327>>. .

BELOUSOV, M. V.; SELIVANOV, E. N.; RAKIPOV, D. F. The study of silicothermal recovery of magnesium from the dolomites of the urals. **Tsvetnye Metally**, v. 1, n. 11, p. 43–47, 2015. Disponível em: <<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84950983475&origin=inward&txGid=b53581507f74b8d9eaec14e13161cb57>>. .

BELTRÁN, M. G.; AGRELA, F.; BARBUDO, A.; AYUSO, J.; RAMÍREZ, A. Mechanical and durability properties of concretes manufactured with biomass bottom ash and recycled coarse aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 231–238, 2014. Elsevier. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814010344#s0010>>. Acesso em: 12/2/2020.

BEN-EPE. Balanço energético nacional. , 2019.

BENNACK, V. **Análise da viabilidade técnica da reutilização da cinza de madeira em produtos cimentícios**., 2016. Universidade do Estado Santa Catarina. Disponível em: <[file:///C:/Users/User/Desktop/Valeria Bennack.pdf](file:///C:/Users/User/Desktop/Valeria%20Bennack.pdf)>. .

BHAVE, R.; STRATHMANN, H. Inorganic Membranes — Synthesis, Characteristics and Applications : by Ramesh R. Bhavé (ed.); published by Van Nostrand Reinhold, New York, 1991 and by Chapman & Hall Ltd., London, 1991; 312 pp.; price £43.50; ISBN 0-442-31876-6. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 32, n. 3, p. 199–200, 1993. Elsevier. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/025527019380017B?via%3Dihub>>. Acesso em: 25/2/2020.

BIOENERGYEUROPE. Bioenergy Europe. Disponível em: <<https://bioenergyeurope.org/about-bioenergy.html>>. Acesso em: 20/10/2019.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. Statistics for Experimenters. , p. 623, 2005.

BROWN, M.; GALLAGHER, P. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 5**. 2007.

BRYERS, R. W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. **Prog. Energy Combustion Science**, v. 22, p. 29, 1996.

CABRERA, M.; GALVIN, A. P.; AGRELA, F.; CARVAJAL, M. D.; AYUSO, J. Characterisation and technical feasibility of using biomass bottom ash for civil infrastructures. **Construction and Building Materials**, 2014.

CABRERA, M.; ROSALES, J.; AYUSO, J.; ESTAIRE, J.; AGRELA, F. Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. **Construction and Building Materials**, 2018.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas da queima de biomassa: aplicações e potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 2154–2165, 2015. Disponível em: <<http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v7n6a17.pdf>>. .

CARRASCO-HURTADO, B.; CORPAS-IGLESIAS, F. A.; CRUZ-PÉREZ, N.; TERRADOS-CEPEDA, J.; PÉREZ-VILLAREJO, L. Addition of bottom ash from biomass in calcium silicate masonry units for use as construction material with thermal insulating properties. **Construction and Building Materials**, 2014.

CARRASCO, B.; CRUZ, N.; TERRADOS, J.; CORPAS, F. A.; PÉREZ, L. An evaluation of bottom ash from plant biomass as a replacement for cement in building blocks. **Fuel**, 2014.

CARTER, B. C.; NORTON, G. M. **Ceramic materials: Science and engineering**. 2007.

CASAGRANDE, M. N. **Efeito da adição de chamote e semi-greisificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento**, 2002. Universidade

Federal de Santa Catarina.

CINCOTTO, M. A. Utilização de Subprodutos e Resíduos na Indústria da Construção Civil. , 1988. São Paulo: Tecnologia de Edificações - IPT.

DA COSTA, T. P.; QUINTEIRO, P.; TARELHO, L. A. C.; ARROJA, L.; DIAS, A. C. Environmental assessment of valorisation alternatives for woody biomass ash in construction materials. **Resources, Conservation and Recycling**, 2019.

CRUZ, F. J. R. **Utilização de cinza de aveloz de fornos cerâmicos para produção de tijolos e telhas**, 2012. Universidade Federal de Pernambuco. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/10405/1/DISSERTAÇÃO_VERSÃO_FINAL_para_entrega_biblioteca.pdf>. .

DASGUPTA;TIWARI. **High Temperature Reactions fo Kaolin**. 2016.

DINKELBACH, L. Thermochemical Conversion of Willow from Short Rotation Forestry. **Energy research**, , n. February, 2000. Disponível em: <<https://publicaties.ecn.nl/PdfFetch.aspx?nr=ECN-C--00-028>>. .

ELICHE-QUESADA, D.; FELIPE-SESÉ, M. A.; MORENO-MOLINA, A. J.; FRANCO, F.; INFANTES-MOLINA, A. Investigation of using bottom or fly pine-olive pruning ash to produce environmental friendly ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 333–346, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.015>>. .

ELICHE-QUESADA, D.; LEITE-COSTA, J. Use of bottom ash from olive pomace combustion in the production of eco-friendly fired clay bricks. **Waste Management**, 2016.

EMANI, S.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Cross flow microfiltration of oil–water emulsions using kaolin based low cost ceramic membranes. **Desalination**, v. 341, p. 61–71, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916414001040>>. .

EUROSTAT. Relatório da UE - energia. Disponível em: <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Energy_production_and_imports#Production_of_primary_e

nergy_decreased_between_2008_and_2018>. .

FERNANDES, P. F. **Reaproveitamento do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica**, 2002. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/84107>>. .

FERREIRA, L. C. **Potencial da utilização de resíduos industriais na formulação de massa cerâmica vermelha para a fabricação de blocos de vedação**, 2012. Universidade Federal do Paraná. Disponível em: <[file:///C:/Users/User/Desktop/R - D - LILIANE CLAUDINO FERREIRA.pdf](file:///C:/Users/User/Desktop/R-D-LILIANE%20CLAUDINO%20FERREIRA.pdf)>. .

FOELKEL, C. Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulose Kraft de Eucalipto: Resíduos Minerais. .

FONSECA, A. D. **BIOMASS-TO-LIQUIDS : UMA CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS ATRAVÉS DA SÍNTESE FISCHER – TROPSCH** **BIOMASS-TO-LIQUIDS : UMA CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS ATRAVÉS DA SÍNTESE FISCHER – TROPSCH**, 2009. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-16082009-174551/publico/Aires_Duarte.pdf>. .

FONSECA, M. G.; PAULA, G. R. DE; TEIXEIRA, R. A.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. ESTUDO DE MATÉRIAS PRIMAS FUNDENTES. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...** . p.44301–44312, 1999. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbc/1999/Indices/index_autores.html>. .

GONÇALVES, R. S. **Caracterização e propriedades físicas das argilas de dourados e ponta porã/ms**, 2007. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

GUGGENHEIM; CHANG; KOSTER. Muscovite dehydroxylation: High-temperature studies. **American Mineralogist**, p. 537–550, 1987. Disponível em: <http://www.minsocam.org/ammin/AM72/AM72_537.pdf>. .

HENRIQUES, J. D. O. **Avaliação da separação de microalgas Acutodesmus obliquus a partir de membranas cerâmicas incorporadas com agentes porogênicos****No Title**, 2017. Universidade Federal do Paraná.

HORTA, C.; LUPI, S.; ANJOS, O.; ALMEIDA, J. Avaliação do potencial fertilizante de dois resíduos da indústria florestal. **Revista de Ciências Agrárias**, dez. 2010. Lisboa. Disponível em: <http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0871-018X2010000200013>. .

IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>. Acesso em: 12/8/2019.

IEA. Bioenergy Project Development & Biomass Supply: Good Practice Guidelines. , p. 66, 2007. Disponível em: <[https://blackboard.soton.ac.uk/bbcswebdav/pid-2899494-dt-content-rid-2341265_1/courses/CENV6141-25057-15-16/CENV6141-25057-14-15_ImportedContent_20150123095902/Bioenergy project development and biomass supply.pdf](https://blackboard.soton.ac.uk/bbcswebdav/pid-2899494-dt-content-rid-2341265_1/courses/CENV6141-25057-15-16/CENV6141-25057-14-15_ImportedContent_20150123095902/Bioenergy%20project%20development%20and%20biomass%20supply.pdf)>. .

ISA. ISA - Combustao. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/353435541/TPF-Combustao>>. .

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES, T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1, p. 17–46, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382097000593>>. .

JULBE, A.; FARRUSSENG, D.; GUIZARD, C. Porous ceramic membranes for catalytic reactors - Overview and new ideas. *Journal of Membrane Science*. **Anais...** , 2001.

JUNIOR, M. C.; MOTTA, J. F. M.; ALMEIDA, A. S.; TANNO, L. C. Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2008. **Argila para cerâmica vermelha**. v. 2a Edição, p.717–769, 2008.

KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 1–2, p. 73–80, 2001. Elsevier. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131701000400?via%3Dihub>>. Acesso em: 20/2/2020.

KARAYILDIRIM, T.; SINAG, A.; KRUSE, A. Char and Coke formation as unwanted side reaction of the hydrothermal biomass gasification. **Chem. Eng. Technol.**, v. 31, n. 11, p. 1–9, 2008. Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.200800278>>. .

KAZMI, S. M. S.; MUNIR, M. J.; PATNAIKUNI, I.; WU, Y. F.; FAWAD, U. Thermal performance enhancement of eco-friendly bricks incorporating agro-wastes. **Energy and Buildings**, 2018.

KIZINIEVIC, O.; KIZINIEVIC, V. Utilisation of wood ash from biomass for the production of ceramic products. **Construction and Building Materials**, v. 127, p. 264–273, 2016.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816315744>>. .

KLAUTAU, J. V. P. **Análise experimental de uma fornalha a lenha de fluxo cocorrente para secagem de grãos**, 2008. Universidade Federal do Paraná.

KUMAR, R. V.; GHOSHAL, A. K.; PUGAZHENTHI, G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 92–102, 2015. Elsevier. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673881500397X>>. Acesso em: 6/3/2020.

LIMA, L. K. S.; DANTAS, H. K. B.; SANTANA, L. N. L.; LIRA, H. L. Preparação de membranas cerâmicas tubulares utilizando caulim e alumina como principais matérias-primas. , v. 3, n. 2018, p. 163–169, 2019.

LIU, Z.; TIAN, D.; HU, J.; et al. Functionalizing bottom ash from biomass power plant for removing methylene blue from aqueous solution. **Science of the Total Environment**, 2018.

LORA, E. E. S.; ANDRADE, R. V.; ÁNGEL, J. D. M.; et al. Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. **Biocombustíveis - Volume 1**. p.1200, 2012.

LORA, E. E. S.; VENTURI, O. J. Biocombustíveis. **Interciência**, p. 1200, 2012. Rio de Janeiro.

LORENTE-AYZA, M. M.; ORTS, M. J.; PÉREZ-HERRANZ, V.; MESTRE, S. Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. **Journal of the**

European Ceramic Society, 2015.

LUCENA, M. M. **Efeito da introdução de resíduo de cinza de forno cerâmico em massa para cerâmica estrutural**, 2007. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=130898>. .

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 2005.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras: revisão. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 368–375, 2010.

MARAFON, A. C.; SANTIAGO, A. D.; AMARAL, A. F. C.; et al. Uso de Biomassa para a Geração de Energia. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1063559/1/Doc211.pdf>>. Acesso em: 15/10/2019.

MARCOMINI, R. F.; SOUZA, D. M. P. F. DE. Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens Image J. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 100–105, 2011. Associação Brasileira de Cerâmica. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132011000100013&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 18/2/2020.

MARTIN, T. N.; MARCHESE, J. A.; DE SOUSA, A. K. F.; et al. Uso do software imagej na estimativa de área foliar para a cultura do feijão. **Interciencia**, v. 38, n. 12, p. 843–848, 2013.

MASCHOWSKI, C.; ZANGNA, M. C.; TROUVÉ, G.; GIERÉ, R. Bottom ash of trees from Cameroon as fertilizer. **Applied Geochemistry**, v. 72, p. 88–96, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.07.002>>. .

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852401001183>>. .

MEDEIROS, E. N. M. **Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de Eta**, 2010. Universidade de Brasília. Disponível em: <<http://www.pecc.unb.br/wp-content/uploads/teses/D10-2A-Elisandra-de-Medeiros.pdf>>. .

MEDEIROS, S. G.; DUTRA, R. P. S.; GRILO, J. P. F.; et al. Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulinítica da Paraíba e hidróxido de alumínio. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 266–271, 2016.

MEDINA, J. M.; SÁEZ DEL BOSQUE, I. F.; FRÍAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I.; MEDINA, C. Durability of new blended cements additioned with recycled biomass bottom ASH from electric power plants. **Construction and Building Materials**, v. 225, p. 429–440, 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061819318501>>. .

MELCHIADES, F. G.; ROVERI, C. .; SOTÉRIO, J.; SILVA, L. L.; BOSCHI, A. O. Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Dimensões. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 5, p. 27–33, 2001.

MLONKA-MĘDRALA, A.; MAGDZIARZ, A.; KALEMBA-REC, I.; NOWAK, W. The influence of potassium-rich biomass ashes on steel corrosion above 550 °C. **Energy Conversion and Management**, 2019.

MODOLO, R. C. E.; SILVA, T.; SENFF, L.; et al. Bottom ash from biomass combustion in BFB and its use in adhesive-mortars. **Fuel Processing Technology**, 2015.

MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 9, p. 1339–1350, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221998000636>>. .

MONTEIRO, C. M. O. L.; FRANCO, M. N.; PINATTI, A. A.; et al. **Noções Básicas do Processo Produtivo de Cerâmica Vermelha**. Teresina, Piauí, 2007.

MOTTA, M.; ZANARDO, F. J.; JUNIOR, A. C.; et al. As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional : Argilas e Caulins. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 2, p. 33–46, 2004.

NANDI, B. K.; MOPARTHI, A.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 7, p. 881–892, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876209003190>>. .

NOGUEIRA, L. A.; LORA, H. **Dendroenergia: Fundamentos e aplicações**. 2003.

NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. Combustão e gaseificação da biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia. **Caracterização Energética da Biomassa Vegetal**, p. 52–63, 2008. Brasília, DF. Disponível em: <Ministério de Minas e Energia>. .

PEIXOTO, R.; DUTRA, S.; ALIGHIERI, P.; ARAÚJO, S. DE. Desenvolvimento de Formulações de Massas para a Indústria de Cerâmica Vermelha do Rio Grande do Norte. , p. 41–46.

PELANDA, K. A.; POTULSKI, D. C.; SILVA, D. A.; FERRAZ, F. A. Avaliação das Possíveis Implicações do Uso de Diferentes Biomassas Florestais como Biocombustível em Geradores de Vapor. **Revista Ciência da Madeira - RCM**, v. 6, n. 2, p. 112–121, 2015.

PÉREZ-VILLAREJO, L.; ELICHE-QUESADA, D.; IGLESIAS-GODINO, F. J.; MARTÍNEZ-GARCÍA, C.; CORPAS-IGLESIAS, F. A. Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks. **Journal of Environmental Management**, 2012.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de Construção**. 2º ed. 1982.

RAMIREZ, B. N. **Análise estrutural e quantitativa de amostras de taguá queimada**, 2012. Mackenzie. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/257394751_Analise_Estrutural_e_Quantitativa_de_amostras_de_argila_Tagua_queimada>. .

RAMOS, S. O.; MACEDO, R. S.; CARTAXO, J. M.; et al. Caracterização de argilas usadas para cerâmica estrutural. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 5, n. 3, p. 65–70, 2010. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/194/174>>. .

RIBEIRO, S. V. **REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CINZA DE MADEIRA NA PRODUÇÃO DE TIJOLO SOLO-CIMENTO: FORMULAÇÃO, PROPRIEDADES E MICROESTRUTURA**, 2017. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Disponível em: <<http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/tese-final.compressed.pdf>>. .

RODRIGUES, C. H. M.; TONIATO, M.; SOUZA JR, F. G.; PAES JR, H. R. A Influência dos parâmetros de deposição na morfologia dos eletrólitos para células a combustível de óxido sólido, à base de filmes de zircônia: 8 mol% ítria depositados por spray pirólise. **Cerâmica**, v. 59, n. 351, p. 451–459, 2013. Associação Brasileira de Cerâmica. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132013000300016&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 18/2/2020.

ROSALES, J.; CABRERA, M.; BELTRÁN, M. G.; LÓPEZ, M.; AGRELA, F. Effects of treatments on biomass bottom ash applied to the manufacture of cement mortars. **Journal of Cleaner Production**, v. 154, n. 2017, p. 424–435, 2017.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262–2289, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111000578>>. .

SANTOS, C. P.; OLIVEIRA, H. A.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MACEDO, Z. S. Caracterização de argilas calcárias utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos no Estado de Sergipe-Brasil. **Cerâmica**, v. 62, n. 362, p. 147–156, 2016.

SANTOS, K. C. V; GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; SANTANA, L. N. L.; LIRA, H. L. Formação de Mulita a Partir de Composições de Caulim e Alumina com Diferentes Tamanhos de Partículas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2016, p. 136–142, 2017.

SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**, 2011. Universidade Federal de Uberlândia. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15058>>. .

SANTOS, L.; PULCINELLI, S. & S. Formation of SnO₂ Supported Porous Membranes.

Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997.

SANTOS, L. R. B. **Membranas para ultrafiltração a base de dióxido de estanho preparado pelo processo de sol-gel.**, 1999. Universidade Estadual Paulista (UNESP). Disponível em: <<https://bv.fapesp.br/pt/bolsas/90745/preparacao-e-caracterizacao-de-membranas-ceramicas-suportadas-de-sno2/>>. .

SANTOS, S. P. **Ciência e tecnologia de Argilas**. 1989.

SCHWARTZ, M. O. E.; TOMÉ, J. A. T. R.; LIRA, B. B.; HIPÓLITO, F. Avaliação da Adição de Vermiculita na Secagem de Massa Cerâmica através da Curva de Bigot. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 1, p. 28–30, 2005.

SEFFAJ, N.; YOUNSI, S. A.; PERSIN, M.; et al. Processing and characterization of TiO₂/ZnAl₂O₄ ultrafiltration membranes deposited on tubular support prepared from Moroccan clay. **Ceramics International**, v. 31, n. 1, p. 205–210, 2005. Elsevier. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884204003220>>. Acesso em: 6/3/2020.

SEYE, O. Análise de ciclo de vida aplicada ao processo produtivo de cerâmica estrutural tendo como insumo energético Capim Elefante (Pennisetum Purpureum Schaum). , p. 167, 2003.

SILVA, M. G. **Avaliação da incorporação combinada dos resíduos de cascalho de perfuração de poço petrolífero e de polimento do porcelanato em cerâmica vermelha** Title, 2012. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em: <http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/123456789/12861/1/AvaliacaoIncorporacaoCombinada_Silva_2012.pdf>. .

SILVA, V.; MONTEIRO, E.; ROUBOA, A. An Analysis on the Opportunities , Technology and Potential of Biomass Residues for Energy Production in Portugal. **Materials and processes for energy: Communicating current research and technological developments**, , n. June 2015, p. 190–201, 2013.

SOUSA, S. J. G. Desenvolvimento de Massas Cerâmicas Processadas por Via Seca com Matérias-Primas do Norte Fluminense Visando Aplicação em Revestimento Poroso. , p. 129, 2008.

SOUZA, C. C.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com rejeito de minério de ferro. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 13, n. 1, p. 194–202, 2008. Revista Matéria. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762008000100024&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 25/2/2020.

STRATHMANN, H. Inorganic Membranes — Synthesis, Characteristics and Applications. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 1993.

TAFUR-MARINOS, J. A.; GINEPRO, M.; PASTERO, L.; et al. Comparison of inorganic constituents in bottom and fly residues from pelletised wood pyro-gasification. **Fuel**, v. 119, p. 157–162, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.042>>. .

TEIXEIRA, S. R.; SOUZA, A.; PEÑA, A. F. V. .; SANTOS, G. T. A. Sugar cane bagasse ash (SCBA) as a potential quartz replacement in red ceramic. **Journal of the Amercian Ceramic Society**, v. 91, p. 1883–1887, 2008.

UDOEYO, F. F.; INYANG, H.; YOUNG, D. T.; OPARADU, E. E. Potential of Wood Waste Ash as an Additive in Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 18, n. 4, p. 605–611, 2006. Disponível em: <<https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%290899-1561%282006%2918%3A4%28605%29>>. .

VAMVUKA, D.; TRIKOUVERTIS, M.; PENTARI, D.; ALEVIZOS, G. Evaluation of ashes produced from fluidized bed combustion of residues from oranges' plantations and processing. **Renewable Energy**, v. 72, p. 336–343, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148114004157>>. .

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Performance of Low Cost Ceramic Microfiltration Membranes for the Treatment of Oil-in-water Emulsions. **Separation Science and Tecnology**, v. 48(6), 2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/263556369_Performance_of_Low_Cost_Ceramic_Microfiltration_Membranes_for_the_Treatment_of_Oil-in-water_Emulsions>. .

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010.

VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Adição de Chamota em uma Massa Cerâmica à Base de Argila Vermelha: Efeito na Secagem Pré-Queima. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 2, p. 16–21, 2009.

VIEIRA, C. M. F.; SOUZA, E. T. A. DE; MONTEIRO, S. N. Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 50, n. 315, p. 254–260, 2004.

VIEIRA, C. M. F.; TERRONES, L. A.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Características e efeito da fração granulométrica < 2 µm no comportamento de queima de uma argila. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 249–254, 2007. Associação Brasileira de Cerâmica. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132007000300006&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 25/2/2020.

VILLAS BOAS, R. A. Membranas cerâmicas para microfiltração e ultrafiltração de líquidos. **Meio filtrante**, p. 44–47, 2015. Disponível em: <https://issuu.com/l3ppm/docs/mf_75-jul-ago_2015>. .

VOSHELL, S.; MÄKELÄ, M.; DAHL, O. A review of biomass ash properties towards treatment and recycling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 96, p. 479–486, 2018.

WATTANASIRIWECH, D.; SRIJAN, K.; WATTANASIRIWECH, S. Vitrification of illitic clay from Malaysia. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 1, p. 57–62, 2009. Elsevier. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131708001567?via%3Dihub>>. Acesso em: 20/2/2020.

WATTANASIRIWECH, S.; NURGESANG, F. A.; WATTANASIREWECH, D.; TIMAKUL, P. Characterisation and Properties of Geopolymer Composite Part 1: Role of Mullite Reinforcement. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, 2017.

YAN, M.; LI, Y.; SUN, Y.; et al. Controllable preparation and synthetic mechanism of mullite from the bauxite with Fe-rich oxide content. **Materials Chemistry and Physics**,

v. 202, p. 245–250, 2017. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417307198>>. .

YAN, S.; HE, Q.; WANG, W.; LI, S. CO₂ Absorption Using Biogas Slurry: CO₂ Absorption Enhancement Induced by Biomass Ash. Energy Procedia. **Anais...**, 2017.

ZAHID, A. **Reverse Osmosis: Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications (Hardback)**. Kluwer Academic Publishers Group, 1993.

APÊNDICE 1 – Tecnologia para produzir MEMBRANAS FILTRANTES a nível laboratorial

A tecnologia de produção de membranas filtrantes desenvolvidas inclui as etapas seguintes:

- Determinar os valores de teor de umidade das matérias primas;
- Preparar das misturas escolhidas em concordância com produção das cerâmicas com propriedades desejáveis;
- Hidratar e homogeneizar as misturas através de adicionamento de água em quantidade calculada, considerando-se o teor de umidade das matérias-primas;
- Compactar de material com pressão de 30 Mpa;
- Secar a 100°C durante 24 horas;
- Sinterizar as amostras secas com velocidade de aquecimento de 1 ou 2 °C min⁻¹ até 350°C e então subir até a temperatura final a 5°C min⁻¹;
- Patamar de 2 horas à temperatura final para concluir o processo as reações químicas termicamente ativas, para obtenção de material cerâmico com as propriedades desejadas;
- Resfriar até temperatura ambiente, naturalmente, as cerâmicas produzidas desligando o forno.

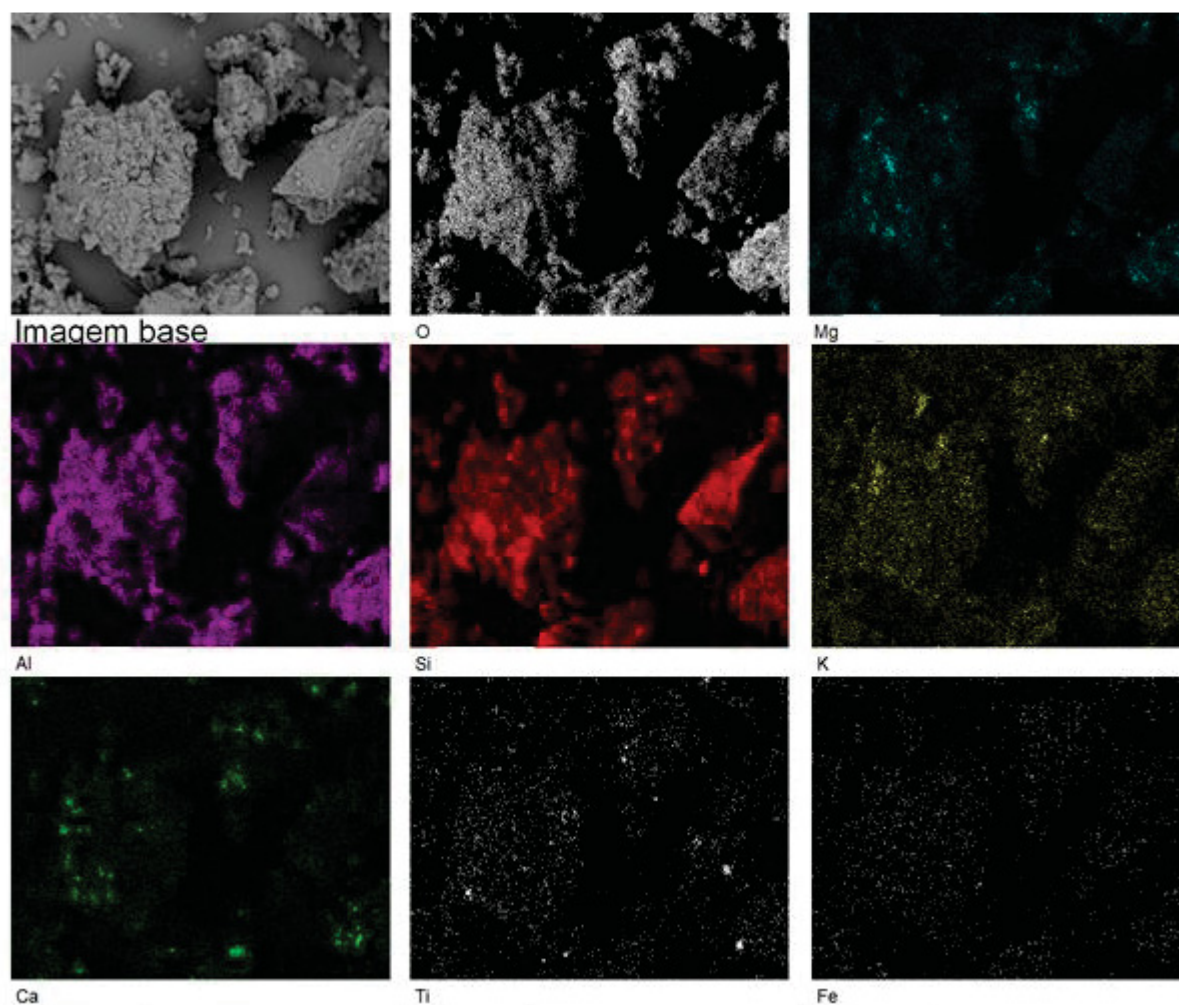
Seguindo estas etapas fica extremamente facilitado a aplicação em escala industrial, pois tratando-se de um resíduo que normalmente é despejado em aterros industriais e é gerado em muitas indústrias onde é necessária a geração de energia tanto na forma de calor, vapor ou elétrica.

APÊNDICE 2 – Mapeamento dos Elementos Químicos por EDS

Mapeamento dos elementos químicos por EDS das argilas

Para verificar como estão interligados os componentes químicos e distribuídos nas amostras de argilas, foi adotado a análise de mapeamento químico por EDS, de onde observa-se a presença dos elementos químicos existentes, conforme a FIGURA 69.

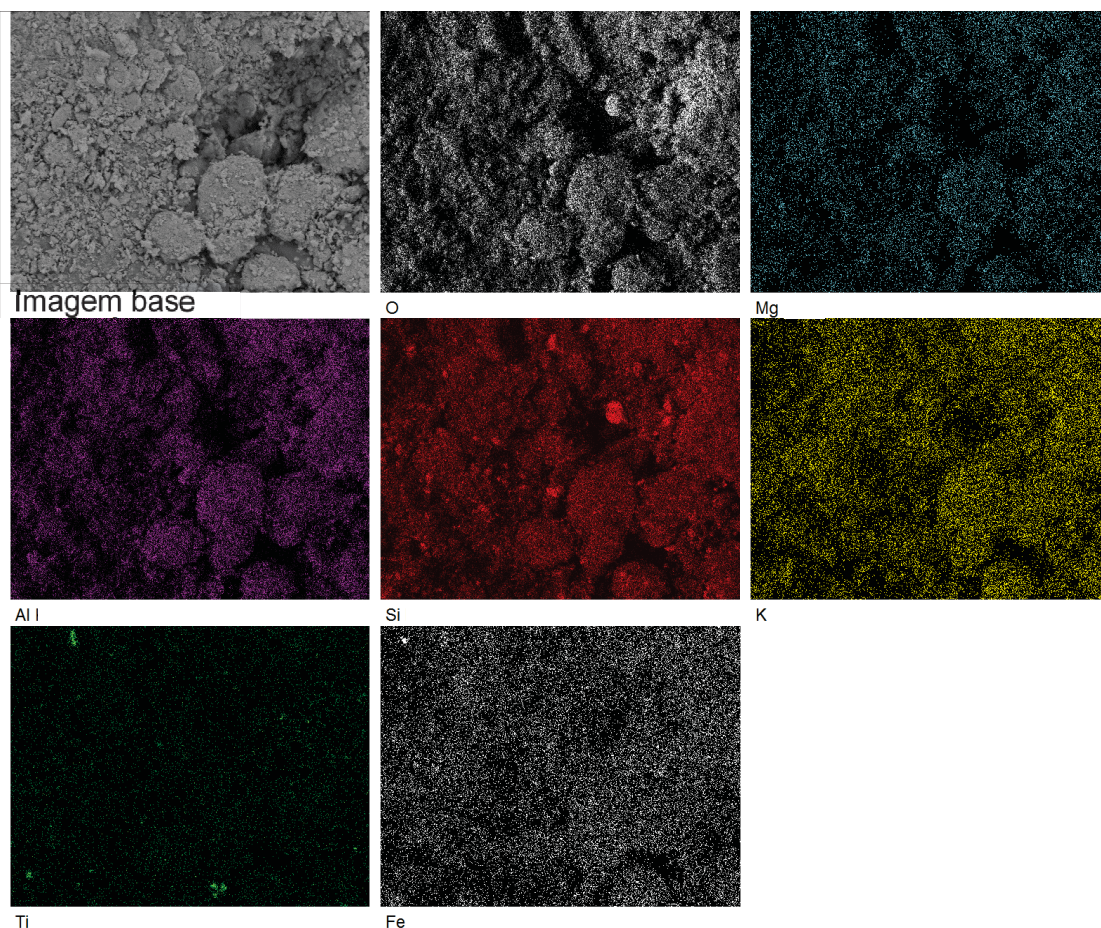
FIGURA 69 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA ARGILA CAULINÍTICA



Da FIGURA 69 que é o mapeamento químico gerado para a argila caulinítica, observamos fortemente ligados os elementos silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O), indicando que estão em maiores concentrações quando comparamos com os outros elementos detectados por este tipo de análise. Se compararmos com os resultados

encontrados para FRX e EDS (TABELA 6 e TABELA 10~~TABELA 10~~), verifica-se uma concordância nestes resultados.

FIGURA 70 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA ARGILA ILITA

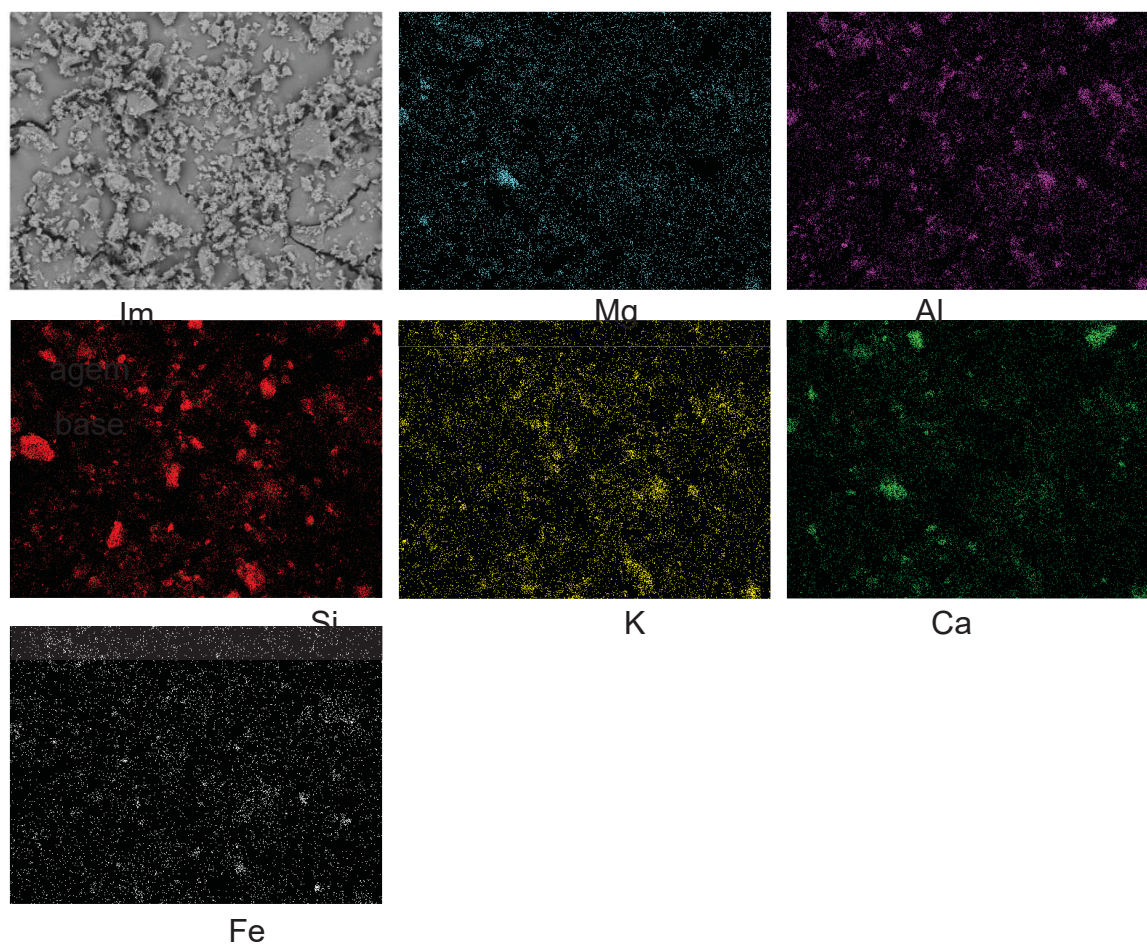


De forma semelhante ao que foi observado para a argila caulínica (FIGURA 69) pode-se também observar na argila ilita (FIGURA 70) porém com uma maior intensidade para o elemento ferro (Fe), pois é ele o responsável pela coloração avermelhada em argilas. Os elementos aqui encontrados vêm de acordo com os resultados observados na TABELA 7 e TABELA 10~~TABELA 10~~ (FRX e EDS).

Mapeamento dos elementos químicos por EDS das cinzas

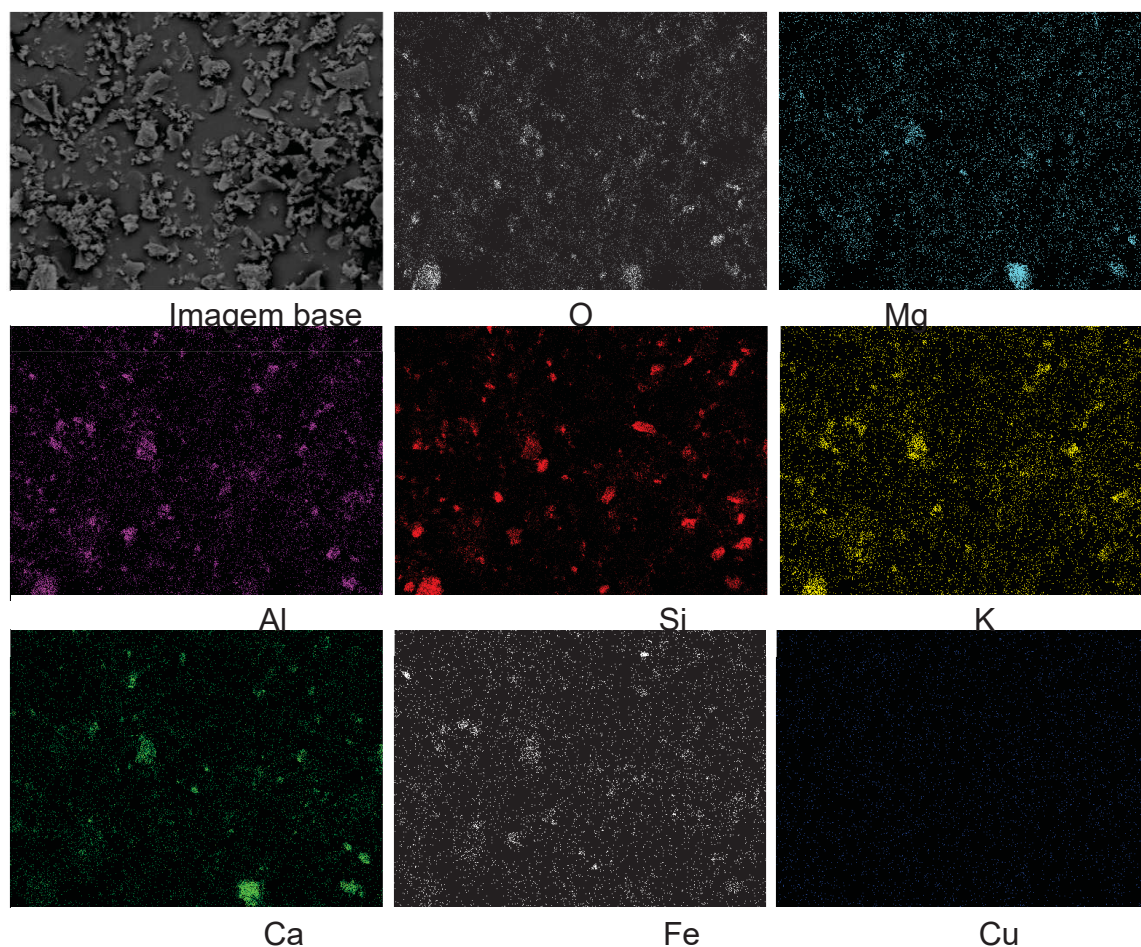
Foram geradas micrografias através da análise de MEV nas amostras de cinzas em estudo, gerando as FIGURAS 56 (Cinza I), 57 (Cinza II) e 19 (Cinza III).

FIGURA 71 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA CINZA I



A imagem formada para os elementos químicos em destaque na FIGURA 71 vem de acordo com os elementos químicos encontrados na análise de FRX na TABELA 9. Pontos com maior destaque na coloração pode indicar concentrações dos respectivos elementos químicos.

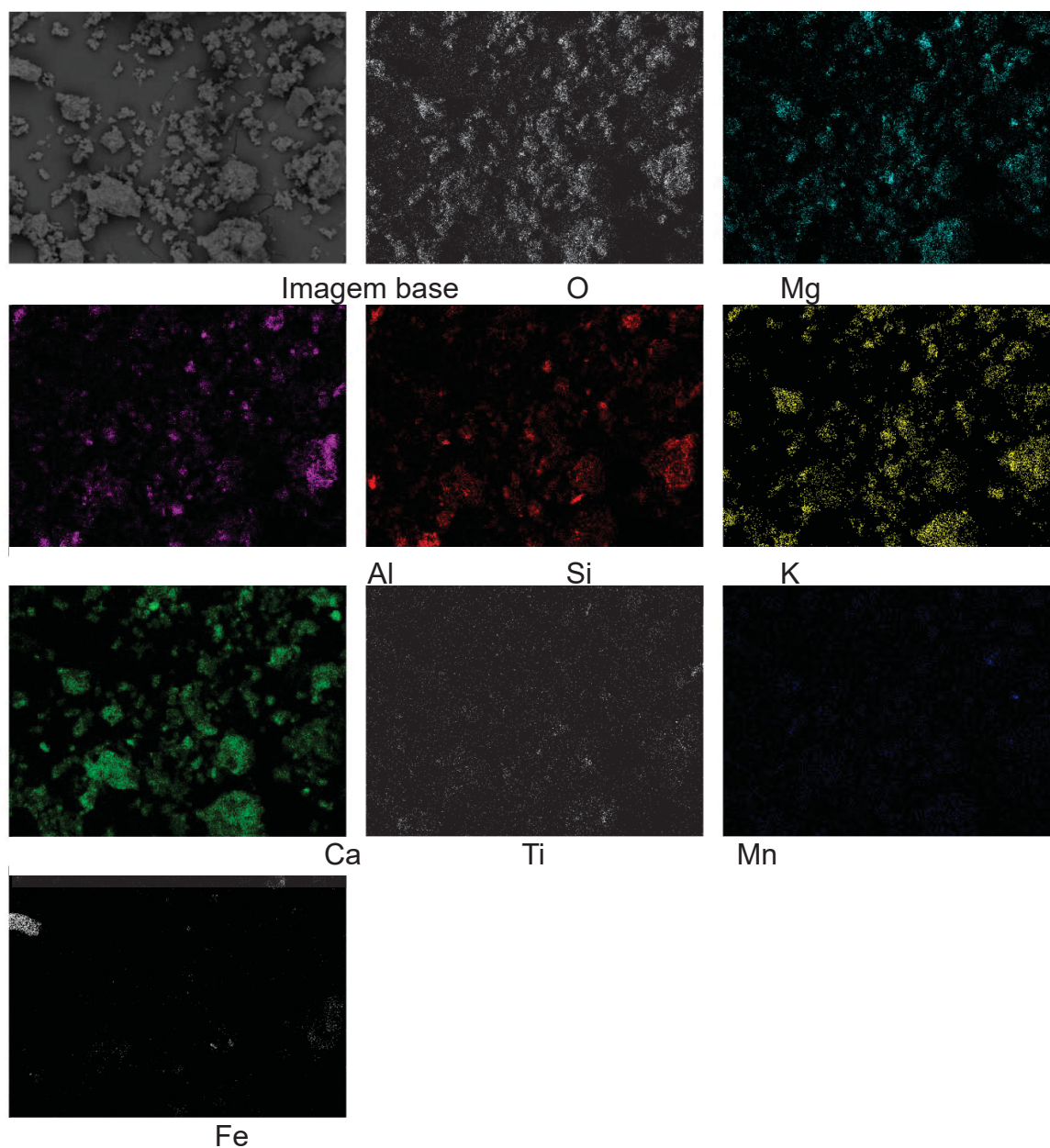
FIGURA 72 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA CINZA II



Na FIGURA 72 observa-se que existem concentrações dos elementos químicos silício (Si) e alumínio (Al) em destaque, o que vem confirmar os resultados obtidos por análise de FRX na TABELA 9 e também observados na análise por EDS, conforme resultados observados na TABELA 11.

Na FIGURA 73 está representado o mapeamento químico por EDS na micrografia gerada através da análise de MEV na CIII.

FIGURA 73 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA CINZA III

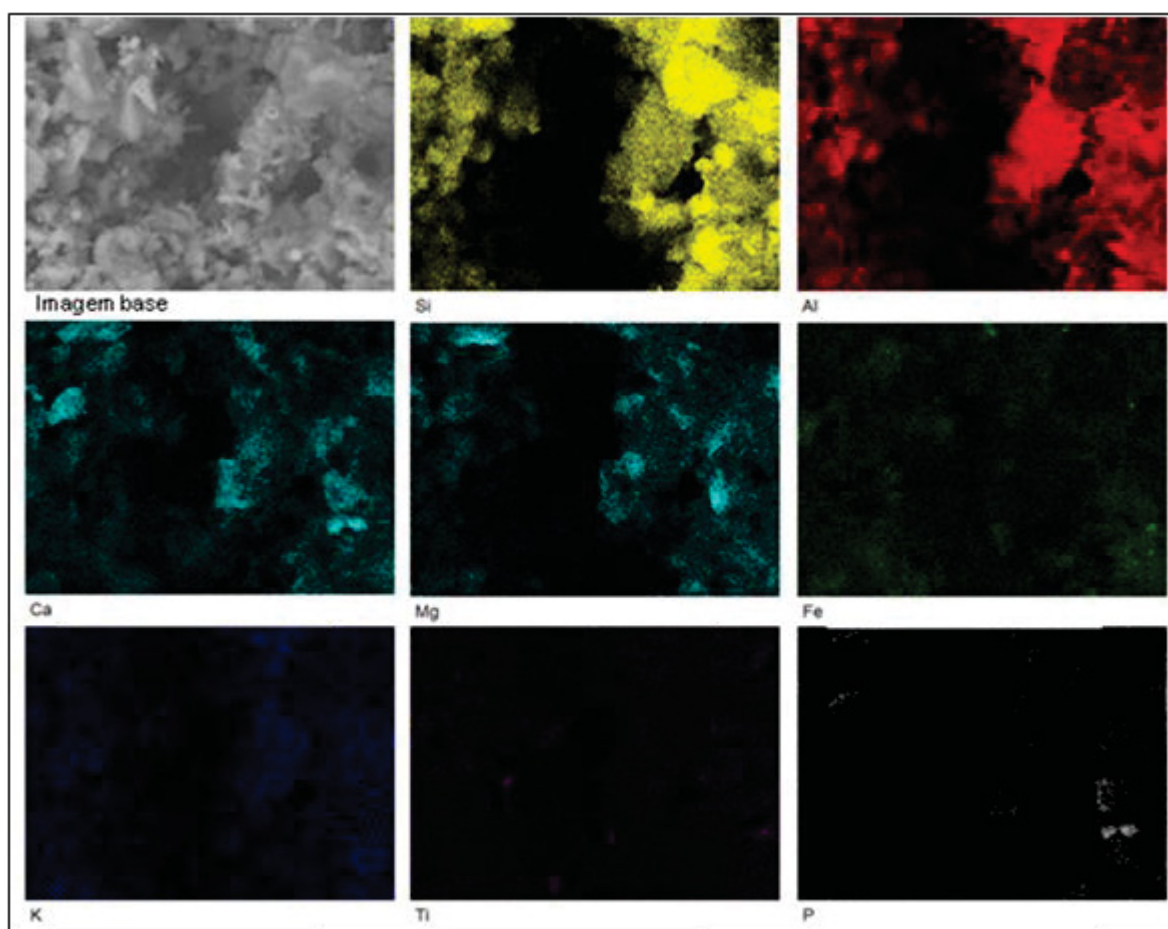


Na análise realizada por FRX, conforme TABELA 9 e por EDS (TABELA 11), foram observados os mesmos elementos químicos que estão em destaque na FIGURA 73 onde nota-se uma maior intensidade na coloração de alguns elementos químicos (cálcio, magnésio, silício, alumínio, oxigênio), o que pode confirmar a existência de uma maior concentração de determinados elementos químicos.

Mapeamento dos elementos químicos por EDS dos materiais cerâmicos

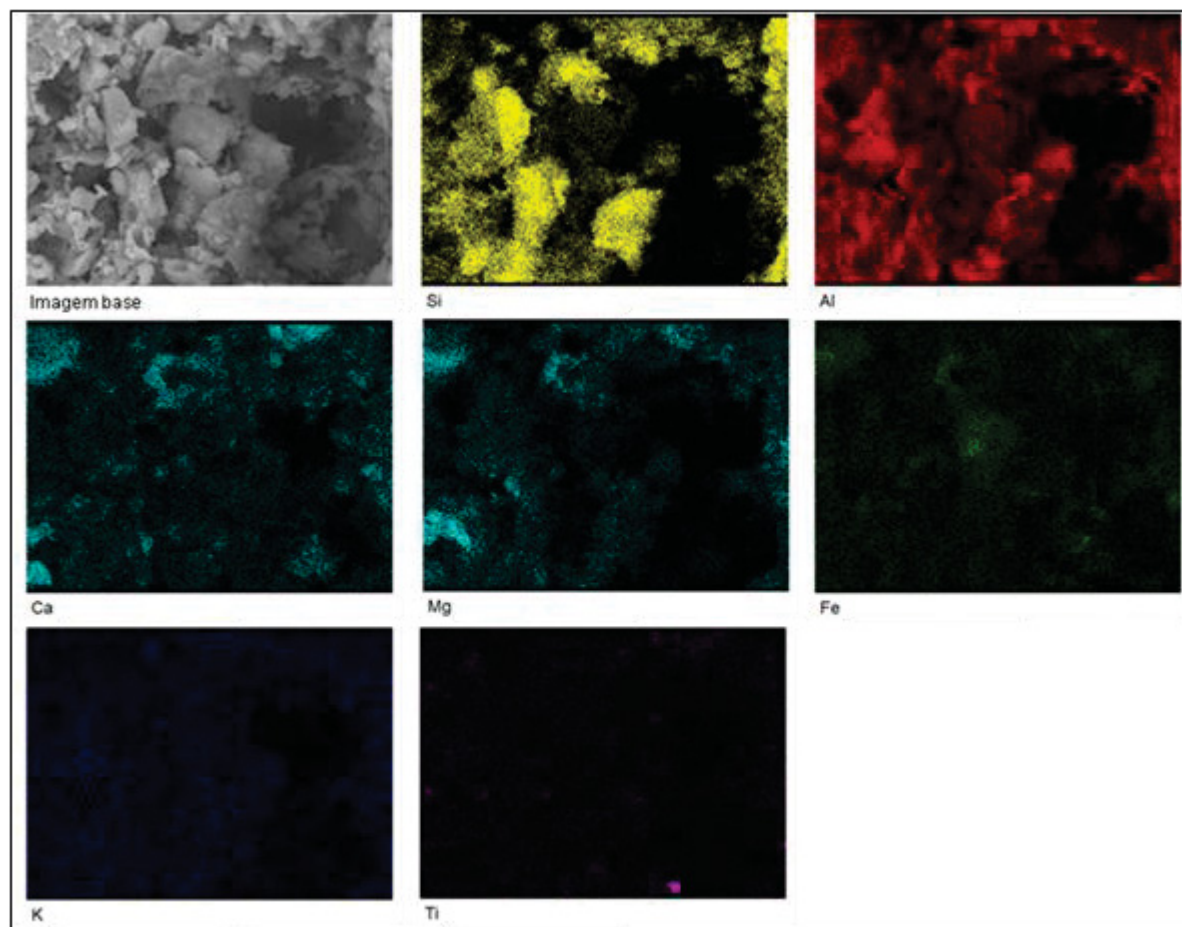
Através da análise realizada por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), geram-se microimagens de onde observamos os principais elementos químicos, existentes na amostra a ser analisada. Conforme podemos observar nas imagens formadas para cada composição estuda.

FIGURA 74 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA VERMELHA E CINZA I



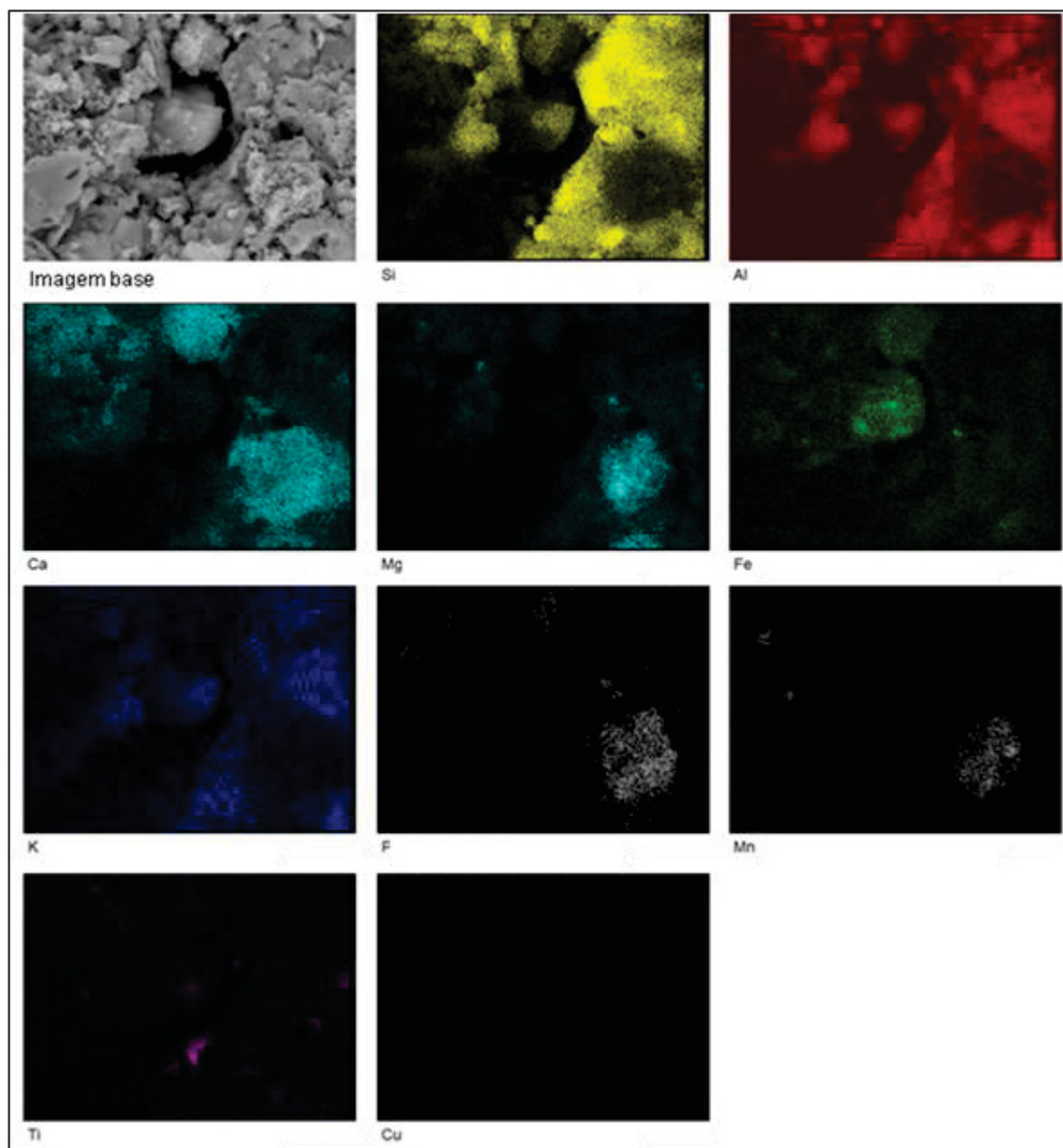
Através da análise na superfície realizada pelo método EDS da FIGURA 74, observamos um alto grau de homogeneização dos elementos nesta composição. Sendo assim podemos confirmar o que foi apresentado na análise de FRX (TABELA 32) da amostra, pois nos mostra que após a queima os principais elementos químicos encontrados no material cerâmico são alumínio (Al), silício (Si), cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe) e potássio (K), e em menor quantidade os elementos químicos titânio (Ti) e fósforo (P).

FIGURA 75 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA ILITA E CINZA II



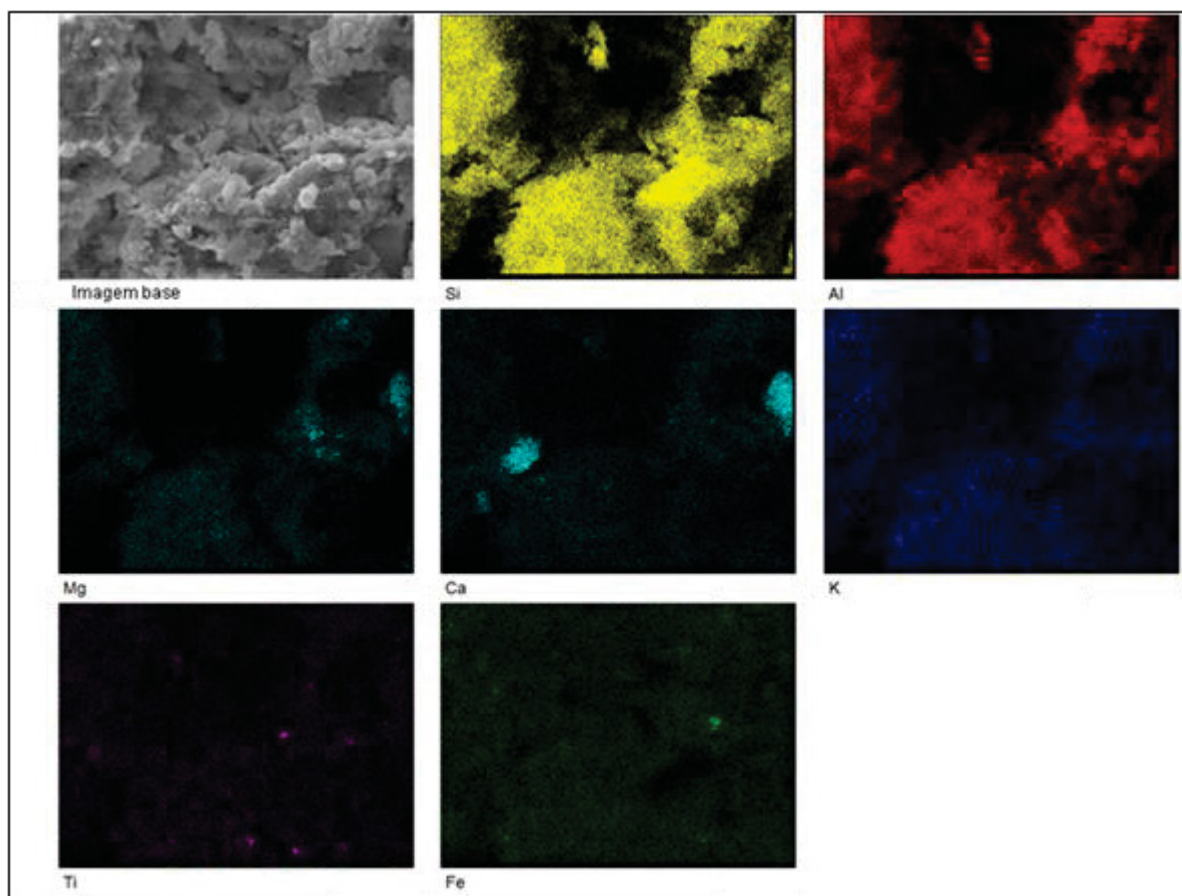
Para o material cerâmico produzido com argila ilita e cinza II (FIGURA 75), observa-se os elementos que mais se destacam nas imagens geradas pela análise de EDS. Verificam-se altas concentrações de elementos silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), potássio (K) e em menores concentrações os elementos de magnésio (Mg), cálcio (Ca), titânio (Ti), fosforo (P). O que é confirmado pela análise de fluorescência de raios-X apresentados na TABELA 32.

FIGURA 76 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA ILITA E CINZA III



Observa-se no mapeamento realizado na amostra de material cerâmico produzido (AVCIII) (FIGURA 76), verifica-se que os elementos silício (Si) e alumínio (Al) estão ligados através das reações termoativas que ocorrem durante o aquecimento das materiais primas, assim como a formação de outros argilominerais que apresentam mais alguns elementos químicos, tais como ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), titânio (Ti) e fosforo (P) sendo que cobre (Cu) apenas apresentou-se na análise de mapeamento, não sendo observado na análise de fluorescência de raios-X.

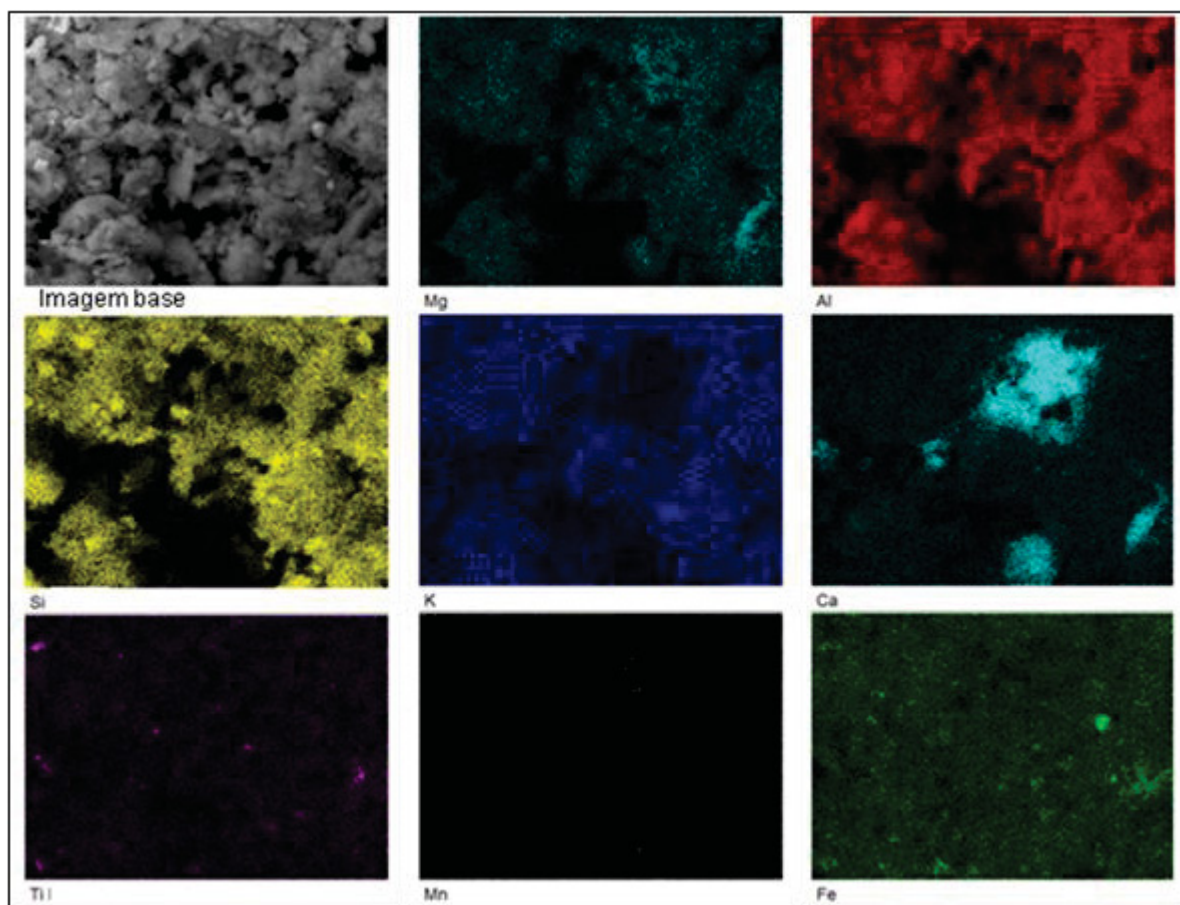
FIGURA 77 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA CAULINÍTICA E CINZA I



Quando se compara os mapeamentos realizados entre as membranas filtrantes produzidas com a argila caulinítica com as membranas filtrantes produzidas com a argila ilita, nota-se a diminuição da intensidade do elemento ferro, pois este está em maior concentração nas cerâmicas vermelhas.

Os elementos silício (Si), alumínio (Al), magnésio (Mg) e cálcio (Ca) estão em maior quantidade na amostra ABCI (FIGURA 77) e em menor quantidade os elementos ferro (Fe), potássio (K), titânio (Ti) e fósforo (P), este último não sendo representado no mapeamento, conforme verifica-se na TABELA 32.

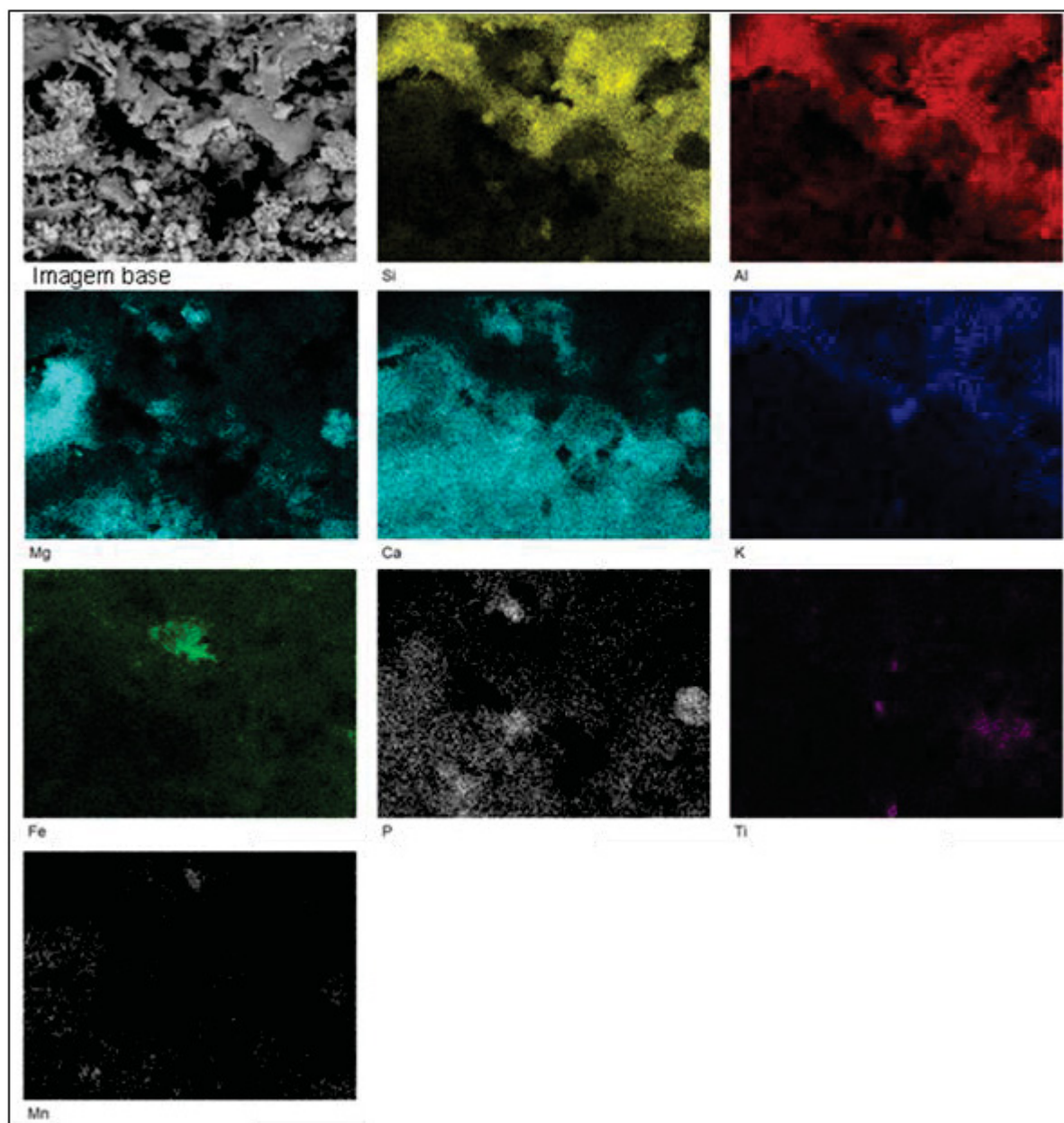
FIGURA 78 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA CAULINÍTICA E CINZA II



No mapeamento realizado por EDS na amostra de cerâmica ABCII da FIGURA 78, nota-se a semelhança com a amostra ABCI (FIGURA 77). Pois ao comparar-se os elementos encontrados na TABELA 32 nota-se que ocorre variações mínimas nas concentrações dos elementos químicos.

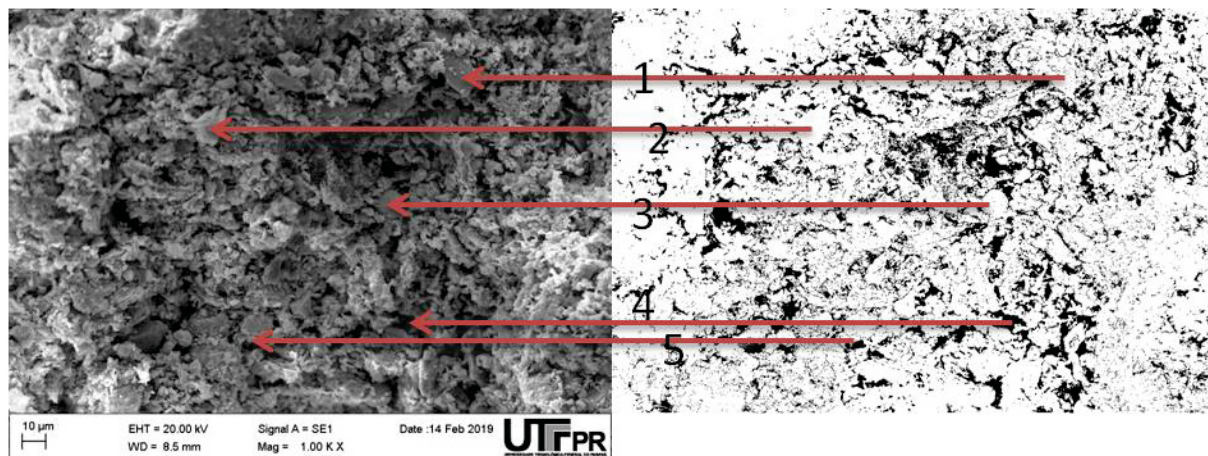
Destaca-se a observação do elemento Mn na amostra ABCII no mapeamento o qual ficou abaixo de 0,1% na análise de FRX e a ausência de observação de fosforo (P), o qual apresentou um valor 0,5%. Mas isso pode ser justificado pela utilização de uma pequena amostra do material para ser analisado sendo realizado apenas um mapeamento por amostra.

FIGURA 79 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA MEMBRANA FILTRANTE COM ARGILA CAULINÍTICA E CINZA III

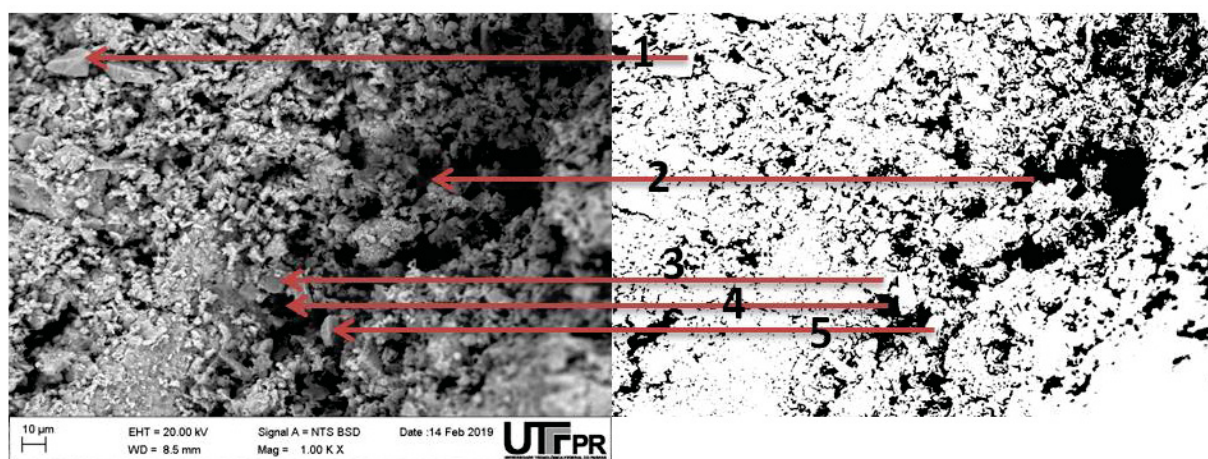


Para a composição ABCIII a análise através de EDS, gerou o mapeamento que pode ser observado na FIGURA 79. De onde se nota a forte presença dos elementos silício (Si), alumínio (Al), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) e em menor destaque os elementos potássio (K), ferro (Fe), fósforo (P), titânio (Ti) e novamente manganês (Mn), seguindo a tendência dos resultados na TABELA 32.

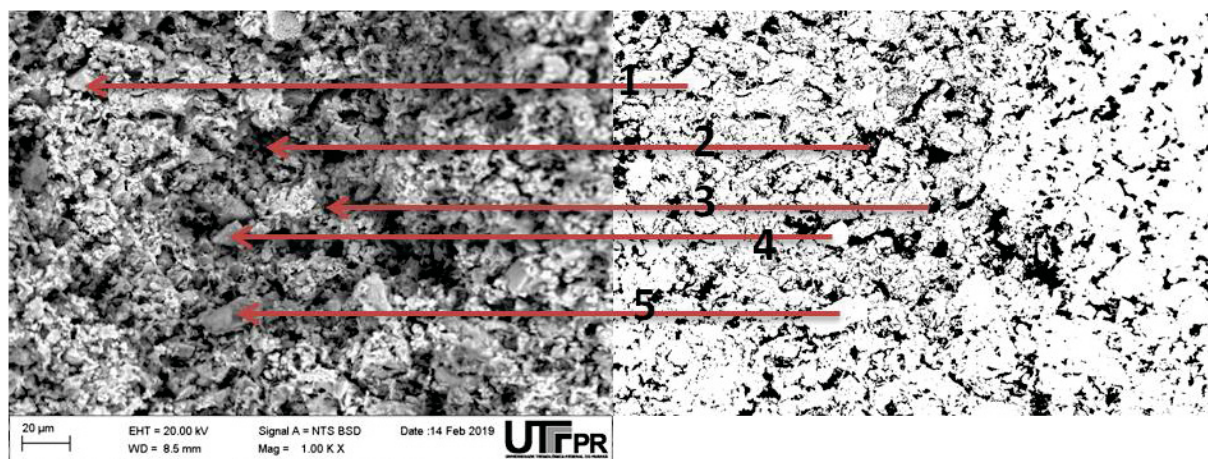
ANEXO 1 – MICROGRAFIAS DAS MEMBRANAS FILTRANTES E AS IMAGENS GERADAS ATRAVÉS DO SOFTWARE IMAGEJ, DESTACANDO AS REGIÕES DE POROS



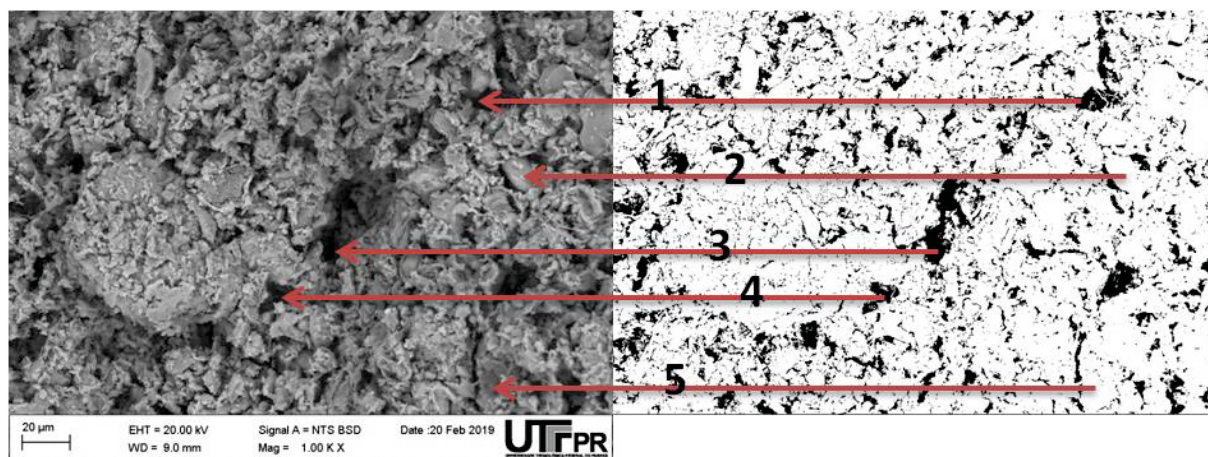
ABC I – IMAGE J



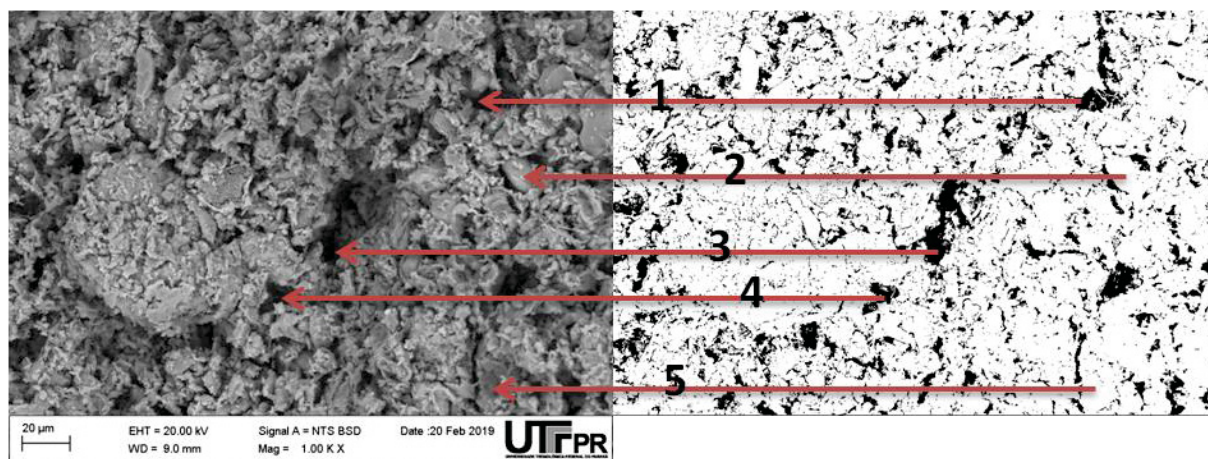
ABC II – IMAGE J



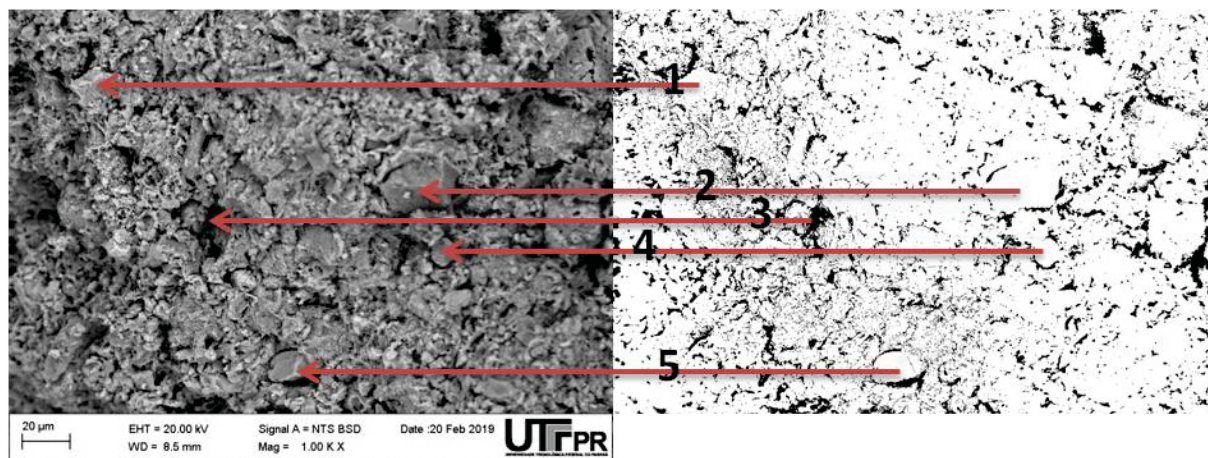
ABC III – IMAGE J



AVC I – IMAGE J



AVC II – IMAGE J



AVC III – IMAGE J